

(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
2024年11月21日(21.11.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/237073 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 33/141 (2006.01) C09G 1/02 (2006.01)
B24B 37/00 (2012.01) C09K 3/14 (2006.01)
C01B 33/143 (2006.01) H01L 21/304 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/016468

(22) 国際出願日: 2024年4月26日(26.04.2024)

(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:
特願 2023-079426 2023年5月12日(12.05.2023) JP
特願 2023-079427 2023年5月12日(12.05.2023) JP
特願 2023-141164 2023年8月31日(31.08.2023) JP

(71) 出願人: 日揮触媒化成株式会社 (JGC CATALYSTS AND CHEMICALS LTD.) [JP/JP]; 〒2120013 神奈川県川崎市幸区堀川町580番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 中山 和洋 (NAKAYAMA Kazuhiro); 〒8080027 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 日揮触媒化成株式会社 北九州事業所内 Fukuoka (JP). 福澤 薫子 (FUKUZAWA Kaoruko); 〒8080027 福岡県北九州市若松区北

湊町13番2号 日揮触媒化成株式会社 北九州事業所内 Fukuoka (JP). 碓田 真也 (USUDA Shinya); 〒8080027 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 日揮触媒化成株式会社 北九州事業所内 Fukuoka (JP). 村上 智顕 (MURAKAMI Tomoaki); 〒8080027 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 日揮触媒化成株式会社 北九州事業所内 Fukuoka (JP). 向井 達也 (MUKAI Tatsuya); 〒8080027 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 日揮触媒化成株式会社 北九州事業所内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人樹之下知的財産事務所 (KINOSHITA & ASSOCIATES); 〒1670051 東京都杉並区荻窪五丁目26番13号 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, 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,

(54) Title: SILICA FINE PARTICLE DISPERSION FOR POLISHING, COMPOSITION FOR POLISHING, AND METHOD FOR PRODUCING SILICA FINE PARTICLE DISPERSION FOR POLISHING

(54) 発明の名称: 研磨用シリカ微粒子分散液、研磨用組成物、および研磨用シリカ微粒子分散液の製造方法

(57) Abstract: Provided is a silica fine particle dispersion for polishing, said dispersion being obtained by dispersing, in a solvent, a particle group containing silica fine particles (the specific surface area-converted particle size being in the range of 5 nm to 200 nm, inclusive), and the particle group satisfying the following requirements 1) to 4). 1) The average sphericity of the particle group is in the range of 0.85 to 1.00, inclusive. 2) The cumulative 10% particle size (D_{10}), the cumulative 90% particle size (D_{90}), and the cumulative 50% particle size (D_{50}) integrated from the smaller particle size side in the weight-converted particle size distribution of the particle group satisfy the following expression (F1). (F1) $0.5 \leq (D_{90} - D_{10}) / D_{50} \leq 3.0$ 3) There is a distribution peak on the large particle size side in the weight-converted particle size distribution of the particle group. 4) Deformed particles are contained in the range of 0.01 number% to 10 number%.

(57) 要約: シリカ微粒子を含む粒子群(比表面積換算粒子径が5nm以上200nm以下の範囲)であって、下記1)~4)の要件を満たす粒子群が溶媒に分散してなる、研磨用シリカ微粒子分散液。1) 前記粒子群の平均真球度が0.85以上1.00以下の範囲であること。2) 前記粒子群の重量換算粒子径分布において、粒子径の小さい方から積算した累積10%粒子径(D_{10})、累積90%粒子径(D_{90})および累積50%粒子径(D_{50})が、下記数式(F1)を満たすこと。 $0.5 \leq (D_{90} - D_{10}) / D_{50} \leq 3.0$ (F1) 3) 前記粒子群の重量換算粒子径分布において、大粒子径側に分布ピークを有すること。4) 異形粒子を0.01個数%以上10個数%以下の範囲で含むこと。



WO 2024/237073 A1

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))

明 細 書

発明の名称：

研磨用シリカ微粒子分散液、研磨用組成物、および研磨用シリカ微粒子分散液の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、シリコンウエハ、シリコンカーバイドウエハ、サファイアウエハ、化合物半導体ウエハ、または磁気ディスクなど各種電子材料の研磨に好適な研磨用シリカ微粒子分散液に関する。

背景技術

[0002] 研磨用粒子としては、従来、シリカゾル、ヒュームドシリカおよびヒュームドアルミナなどが用いられている。半導体の集積回路付基板の製造においては、シリコンウエハ上にアルミニウムの配線を形成し、この上に絶縁膜としてシリカなどの酸化膜を設ける。この場合に配線による凹凸が生じるので、この酸化膜を研磨して平坦化することが行われている。このような基板の研磨において、研磨後の表面は段差や凹凸がなく平坦で、さらにミクロな傷などもなく平滑であること、および高い研磨速度が求められている。

[0003] 高い研磨速度を得る方法としては、サイズの大きな砥粒を使用することが一般的である。しかしながら、砥粒の粒子径が大きくなり過ぎると、研磨後の基板表面の平坦性が悪化する傾向にある。そこで、表面の平坦性を悪化させることなく高い研磨速度を得るために、砥粒を非球形とする、つまり砥粒を異形状の粒子（異形状粒子）とすることが有効であることが知られている。サイズの大きな異形状の粒子を得る方法として、特許文献1のように、多孔質シリカゲルをビーズミルなどによって粉砕して異形状多孔質ゲルを調製し、この異形状多孔質ゲルを珪酸などによって粒子成長させることで、サイズが大きく、異形状度の高い異形状の粒子を得る方法が知られている。

[0004] また、高い研磨速度を得る別の方法として、粒子径分布が広い粒子を適用することも有用であることが知られている。粒子径分布が広い粒子を製造す

る方法として、特許文献2のように、攪拌され、加熱された反応容器に所定のシリカゾルを連続的に添加しながら、ケイ酸を反応容器に添加して粒子成長させながら、オーバーフローラインから反応液を連続的に抜き出す製造方法を行うことで、粒子径分布がブロードなシリカゾルを得る方法が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2018-177576号公報

特許文献2：特表2012-503586号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1に記載の異形粒子（非球状粒子）は、真球状の粒子と比較して、研磨用途に適用した場合、研磨速度は相対的に高くなる。しかしながら、特許文献1に記載の異形粒子は、研磨処理後の被研磨基板の表面粗さと表面のうねりが悪化しやすく、また、スクラッチが発生しやすいという問題があった。また、特許文献1に記載された製造方法で異形粒子の製造を複数回試みたところ、粒子径の再現性に乏しく、研磨性能もばらつきやすいという問題があることが分かった。

[0007] 特許文献2に記載の真球状で粒子径分布がブロードなシリカ微粒子は、真球状で粒子径分布がシャープなシリカ微粒子と比較する限り、研磨速度は優れている。しかしながら、粒子径分布がブロードなシリカ微粒子であっても異形形状のシリカ微粒子による研磨速度には及ばないことが知られていた。また、特許文献2に記載の真球状で粒子径分布がブロードなシリカ微粒子の製造方法は、反応容器に種粒子（ないし種粒子分散液）、酸性珪酸液、およびアルカリ成分の3つを、同時に厳密に条件（温度、およびpHなど）を制御しながら添加する必要がある、設備負荷が大きく、生産するうえで管理が煩雑になるという問題があった。また、発明者らが実際にトレース実験を行

ったところ、粒子径分布はブロードであるものの、その粒子径分布は大粒子側がテーリングしたような分布である。従って、平均粒子径は望ましいサイズであっても、シリカ微粒子中には数百 nm～ミクロンサイズのきわめて大きなサイズの粒子が一部に含まれており、スクラッチが多いことが課題であった。

[0008] 本発明は、研磨用途に適用した場合に、優れた研磨速度を示し、被研磨基板上のスクラッチ発生を抑制できる研磨用シリカ微粒子分散液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

[0009] 本発明の一態様によれば、シリカ微粒子を含む粒子群（比表面積換算粒子径が 5 nm 以上 200 nm 以下の範囲）であって、下記 1)～4) の要件を満たす粒子群が溶媒に分散してなる、研磨用シリカ微粒子分散液が提供される。

1) 前記粒子群の平均真球度が 0.85 以上 1.00 以下の範囲であること。

2) 前記粒子群の重量換算粒子径分布において、粒子径の小さい方から積算した累積 10% 粒子径 (D_{10})、累積 90% 粒子径 (D_{90}) および累積 50% 粒子径 (D_{50}) が、下記数式 (F1) を満たすこと。

$$0.5 \leq (D_{90} - D_{10}) / D_{50} \leq 3.0 \dots (F1)$$

3) 前記粒子群の重量換算粒子径分布において、大粒子径側に分布ピークを有すること。4) 異形粒子を 0.01 個数% 以上 10 個数% 以下の範囲で含むこと。

[0010] 本発明の一態様によれば、前記本発明の一態様に係る研磨用シリカ微粒子分散液と、研磨促進剤、界面活性剤、複素環化合物、pH 調整剤および pH 緩衝剤から選択される少なくとも 1 つと、を含む、研磨用組成物が提供される。

[0011] 本発明の一態様によれば、下記工程 1a～工程 3a を含む、研磨用シリカ微粒子分散液の製造方法が提供される。

(工程 1 a)

種粒子分散液とアルカリを、非加熱状態を保った反応容器に導入し、調合液を得る工程 (工程 2 a)

前記工程 1 a に続いて、調合液を均一に攪拌し、続いて 40℃以上 98℃以下に加熱し、同温度範囲で保持し、続いて、次の処理 A および処理 B を同時に進め、更に反応液を 40℃以上 98℃以下の範囲で 20分以上 120分以下の範囲で熟成する工程

処理 A : 調合液を満たした前記反応容器に酸性珪酸液およびアルカリをそれぞれ連続的または断続的に添加することにより反応液を調製する

処理 B : 反応容器から反応液の一部を連続的または断続的に抜出する

(工程 3 a)

前記工程 2 a の終了時に反応容器に残留した反応液と、前記工程 2 a の処理 B で抜出した反応液を混合し、研磨用シリカ微粒子分散液を得る工程

[0012] 本発明の一態様によれば、下記工程 1 b ~ 工程 4 b を含む、研磨用シリカ微粒子分散液の製造方法が提供される。

(工程 1 b)

酸性珪酸液とアルカリを、非加熱状態を保った反応容器に導入し、第一調合液を得る工程。

(工程 2 b)

前記工程 1 b に続いて、前記第一調合液を均一に攪拌し、続いて 40℃以上 98℃以下に加熱し、同温度範囲で保持し、続いて、同温度範囲を保持したまま酸性珪酸液を連続的または断続的に添加することにより、第二調合液を得る工程。

(工程 3 b)

前記工程 2 b に続いて、次の処理 A および処理 B を同時に進める工程。

処理 A : 前記第二調合液を満たした前記反応容器に酸性珪酸液およびアルカリをそれぞれ連続的または断続的に添加し、反応液を調製する。

処理 B : 処理 A の反応容器中の反応液の一部を連続的または断続的に抜き

出す。

(工程 4 b)

前記工程 3 b の処理 A および処理 B で得られた反応液を 40℃以上 98℃以下の範囲で 20分以上 120分以下の範囲で熟成し、続いて、前記工程 3 b の処理 B で抜き出した反応液を添加して混合して研磨用シリカ微粒子分散液を得る工程。

[0013] 本発明によれば、研磨用途に適用した場合に、優れた研磨速度を示し、被研磨基板上のスクラッチ発生を抑制できる研磨用シリカ微粒子分散液、およびその製造方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0014] [研磨用シリカ微粒子分散液]

まず、本実施形態に係る研磨用シリカ微粒子分散液について説明する。

本実施形態に係る研磨用シリカ微粒子分散液は、研磨用砥粒として、シリカ微粒子を含む粒子群が溶媒に分散してなるものである。また、粒子群は、下記要件 1～要件 4 を満たすことが必要である。

なお、本明細書において、「研磨用シリカ微粒子分散液」のことを、単に「分散液」と表記する場合がある。また、研磨用シリカ微粒子分散液に分散してなる「シリカ微粒子を含む粒子群」のことを単に「粒子群」と表記する場合がある。

[0015] 本実施形態に係る研磨用シリカ微粒子分散液が、研磨用途に適用した場合に、優れた研磨速度を示し、被研磨基板の表面粗度を向上でき、スクラッチ発生を抑制できる理由は必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。

すなわち、本実施形態にかかわる粒子群は、粒子径分布がブロード状となっている。そのため、従来の研磨用砥粒と比較して、研磨速度を向上できる。さらに、その粒子径分布は大粒子径側にピークを備える形状であり、すなわち大粒子径側はテーリングしていないため、極度にサイズの大きな粒子は含まれていない。さらにその形状が真球状であるため、表面粗度を良化し、

スクラッチの発生も抑制できる。また、本実施形態に係る粒子群は、真球状のシリカ微粒子を主成分としつつ、異形シリカ微粒子を微量含有している。この異形シリカ微粒子により、研磨速度を向上でき、しかも、この異形シリカ微粒子は微量であるため、表面粗度またはスクラッチへの悪影響は少ない。以上のようにして、上記本発明の効果が達成されるものと本発明者らは推察する。

また、本実施形態に係る研磨用シリカ微粒子分散液の第一の製造方法によれば、仕込み時に非加熱状態の反応容器に種粒子を添加し、その後は種粒子を反応容器に添加しないプロセスである。そのため、種粒子の凝集を防ぐことができ、種粒子を調合中に添加しないため、製造設備負荷を低減でき、工程管理の負荷が低減され、研磨用シリカ微粒子分散液を効率的に製造することが可能となった。以上のようにして、上記本発明の効果が達成されるものと本発明者らは推察する。

また、本実施形態に係る研磨用シリカ微粒子分散液の第二の製造方法は、仕込み時に非加熱状態の反応容器に酸性珪酸液を添加するプロセスである。そのため、酸性珪酸液の乾燥を防ぐことができ、また工程 3 b では種粒子を調合中に添加しないため、製造設備負荷を低減でき、工程管理の負荷が低減され、研磨用シリカ微粒子分散液を効率的に製造することが可能となった。以上のようにして、上記本発明の効果が達成されるものと本発明者らは推察する。

[0016] 以下に、本実施形態に係る研磨用シリカ微粒子分散液の要件ないし特徴である、比表面積換算粒子径、平均真球度、重量換算累積粒子径分布、粒子径分布のピーク、異形粒子率、および粒子径分布面積の変動係数について説明する。なお、特に断りの無い限り、各要件ないし特徴による効果ないし性能の説明は、本実施形態に係る研磨用シリカ微粒子分散液を研磨用途に適用した場合の効果ないし性能を意味する。

[0017] (比表面積換算粒子径)

本実施形態に係る粒子群の比表面積換算粒子径は、5 nm 以上 200 nm

以下の範囲であることが必要である。比表面積換算粒子径が前記範囲内であれば、シリコンウエハ、磁気ディスクあるいは半導体用基板を研磨するための研磨用シリカ微粒子として本実施形態に係る研磨用シリカ微粒子分散液を用いると、高い研磨速度を得ることができ、さらに研磨対象物におけるスクラッチ発生も抑制することができ、研磨対象物の表面をより平滑化することができる。前記粒子径が5 nm未満の場合、実用上十分な研磨速度に達し難くなる傾向が強まる。前記粒子径が200 nmを超えると、被研磨基板上でのスクラッチが生じやすくなる傾向が強まる。

粒子群の比表面積換算粒子径は、10 nm以上150 nm以下の範囲であることが好ましく、20 nm以上100 nm以下の範囲であることがより好ましい。

[0018] (平均真球度)

本実施形態に係る粒子群の平均真球度は、0.85以上1.00以下の範囲であることが必要である(要件1)。

前記粒子群には、真球状粒子が含まれる。本実施形態における真球状粒子とは、平均真球度が0.85以上1.00以下の範囲である粒子のことであり、平均真球度は、後述する電子顕微鏡写真の観察結果から個々のシリカ微粒子の短径/長径を算出してその単純平均を求めることで算出できる。

粒子群の平均真球度の値が0.85以上の場合、そのような粒子群が溶媒に分散してなる本実施形態に係る研磨用シリカ微粒子分散液を研磨用途に適用すると、研磨基板の表面粗さを平滑にでき、さらにスクラッチの発生も抑制される。なお、ここで、粒子群が異形粒子を0.01個数%以上10.0個数%以下の範囲で含んでいても、粒子群の平均真球度が前記範囲内であれば、スクラッチも抑制できる。なお、粒子群に含まれる異形粒子(異形シリカ粒子)による作用効果については後記した。

粒子群の平均真球度は、0.90以上1.00以下の範囲であることが好ましく、0.92以上1.00以下の範囲であることがより好ましい。

なお、本実施形態に係る粒子群の平均真球度の具体的な測定方法は後記し

たとおりである。

[0019] (重量換算累積粒子径分布)

本実施形態に係る粒子群の重量換算累積粒子径分布において、粒子径の小さい方から積算した累積10%粒子径 (D_{10})、累積90%粒子径 (D_{90}) および累積50%粒子径 (D_{50}) が、下記数式 (F1) を満たすことが必要である (要件2)。

$$0.5 \leq (D_{90} - D_{10}) / D_{50} \leq 3.0 \dots (F1)$$

数式 (F1) の $(D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ の値は、粒子径分布の広さを示しており、 $(D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ の値が大きいほど粒子径分布が広いことを示している。すなわち、 $(D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ の値が大きい場合は、粒子径が小さな粒子と大きな粒子とを同時に備えていることを示している。ここでサイズの大きな粒子は高い研磨速度を示し、サイズの小さな粒子は、スクラッチの修復作用を示す。そのため、このような粒子径分布にあるシリカ微粒子分散液は高い研磨速度とスクラッチ発生の抑制を両立することができるものといえる。

$(D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ の値が0.5以上3.0以下の範囲であれば、粒子径分布が十分にブロードであり、小粒子と大粒子を適切な量、含んでいるといえる。一般に粒子のサイズが大きいほど研磨速度が高くなるが、一方でサイズが大きくなると基板上のスクラッチが生じやすいという問題が発生する。しかしながら、粒子径分布が前記範囲を満たしていれば、大粒子と小粒子の含有量のバランスが良く、大粒子によるスクラッチを、小粒子が修復するため好ましい。

$(D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ の値は、0.6以上2.0以下の範囲であることが好ましく、0.8以上1.8以下の範囲であることがより好ましい。

[0020] (粒子径分布のピーク)

本実施形態に係る粒子群の重量換算粒子径分布において、大粒子径側に分布ピークを有することが必要である (要件3)。

ここで、大粒子径側に分布ピークを有するとは、重量換算粒子径分布の D_{50}

。(粒子径の小さい方から積算した累積50%の粒子径)より大粒子径側に分布ピークを示すことを意味する。

粒子径分布において大粒子径側にピークを有する場合、その粒子径分布は、大粒子径側はテーリングしていない分布となる。一方、大粒子径側にテーリングしたような分布では、極めてサイズが大きな粒子を含む。一般に、粒子径が大きいほど、研磨速度は速くなるものの、スクラッチが発生し易く表面粗さも悪化する傾向にあるが、極めて大きなサイズの粒子は修復不能なスクラッチを発生させる傾向にある。そのため、大粒子径側にピークを備えるが、大粒子径側にテーリングしていない分布を備える粒子は、致命的なスクラッチは抑制される傾向にある。

また前記要件2とこの要件3を組み合わせると、大粒子径側のピークによって発生したスクラッチを、研磨速度は遅いが表面を平滑にさせる機能を備える小粒子が修復するため、研磨速度と表面粗さなどの良化を両立することができる。なお、前述の大粒子径側に分布ピークを有することの基準となる重量換算粒子径分布の粒子径 (D_{50}) は、望ましくは D_{60} が推奨される。

[0021] (異形粒子率)

本実施形態に係る粒子群において、真球状でない異形粒子を0.01個数%以上10.0個数%以下含むことが必要である(要件4)。

真球状でない異形粒子とは、短径/長径比が0.85未満の範囲である粒子のことであり、後述する電子顕微鏡写真の観察結果から算出できる。このような異形粒子は、一般に高い研磨速度を示すが、基板表面にスクラッチを発生させやすい。しかしながら、異形粒子率(異形粒子の個数/全体の粒子の個数×100)が0.01個数%以上10.0個数%以下の範囲であれば、本実施形態に係る粒子群を研磨用砥粒として用いた場合、前記個数%範囲に含まれる異形粒子が高い研磨速度に寄与しつつ、残りの真球状粒子によって基板表面のスクラッチ発生を抑制し、更に発生したスクラッチを修復することができるので、高研磨速度と研磨後の被研磨基板表面の平滑性達成を両立できる。粒子群の異形粒子率が0.01個数%未満の場合、異形粒子によ

る研磨速度を向上させる効果がみられない。粒子群の異形粒子率が10.0個数%を超える場合、異形粒子によるスクラッチ増大の傾向が強まってくる。前記異形粒子率は、0.05個数%以上10.0個数%以下の範囲であることが好ましく、0.10個数%以上10.0個数%以下の範囲であることがより好ましく、1.0個数%以上10.0個数%以下の範囲であることが特に好ましい。なお、本実施形態における異形粒子とは、異形シリカ粒子を意味する。また、前記異形粒子率は、0.01個数%以上8.0個数%以下の範囲であってもよく、0.01個数%以上5.0個数%以下の範囲であってもよい。

[0022] 異形粒子率は、次のようにして測定できる。すなわち、シリカ微粒子分散液を、電子顕微鏡を用いて得られた倍率20万倍の写真または画像で観察する。具体的には、同一視野内に200個以上の粒子を含むように撮影し、得られた写真または画像内の200個以上のシリカ微粒子について、それぞれ短径/長径比を測定し、短径/長径比が0.85未満の粒子（異形粒子）の粒子個数（ n ）を求め、次式により異形粒子率を求めた。

$$\text{異形粒子率} = (n / 200) \times 100 \text{ [個数\%]}$$

なお、本実施形態に係る粒子群における異形粒子率は、1.3個数%以上9.0個数%以下の範囲であることが好ましく、1.8個数%以上8.0個数%以下の範囲であることがさらに好ましく、2.0個数%以上7.0個数%以下の範囲であることが特に好ましい。

[0023] （粒子径分布面積の変動係数）

本実施形態においては、前記粒子群が、さらに下記5)の要件を満たすことが好ましい。

5) 前記粒子群の粒子径/粒子個数からなる粒子径分布において、粒子径の小さい側から積算した累積1%粒子径（ D_1 ）から累積99%粒子径（ D_{99} ）までの範囲の粒子径範囲を6等分し、それぞれ粒子径範囲をS1、S2、S3、S4、S5、およびS6としたとき、各粒子径範囲に対応する粒子径分布面積の変動係数（CV値）が20.0%以上70.0%以下の範囲である

こと。

通常のシリカゾルの粒子径分布は正規分布を示すため、前記CV値は70.0%超と高い値となる。それに対して、CV値が20.0%以上70.0%以下の範囲である場合、S1からS6の面積が比較的均一であることを示しており、粒子径分布の形状は、大粒子径側にピークを備えながらも、概ね台形や長方形に近い形状となる。このような粒子径分布は、研磨速度が速い大粒子、スクラッチを抑制させる小粒子、研磨速度とスクラッチ抑制のバランスが良い中粒子が、比較的均一に含まれている。そのため、高い研磨速度の達成とスクラッチ抑制を両立させることができる。CV値が20.0%未満である場合は、実質的にそのような粒子径分布を得ることが難しい。一方で、CV値が70.0%超である場合は、正規分布に近くなるため、研磨速度が遅くなる傾向にある。

CV値は、22.0%以上65.0%以下の範囲であることがより好ましく、25.0%以上62.0%以下の範囲であることが特に好ましい。

[0024] (当量点におけるシリカ/ポリエチレンイミン [質量比])

本実施形態においては、前記前記研磨用シリカ微粒子分散液が、さらに下記6)の要件を満たすことが好ましい。

6) 流動電位測定 (滴定試薬としてカチオン性高分子ポリエチレンイミン [重量平均分子量600] を使用) において、当量点におけるシリカの質量に対するポリエチレンイミンの質量比が1.0以上1.9以下の範囲にあること。

[0025] 本実施形態に係るシリカ微粒子分散液は、クニックにおけるカチオン滴定液のカチオン固形分 [カチオン性高分子ポリエチレンイミン (重量平均分子量600)] 添加量 (V [g]) と、SiO₂固形分 [g] の比 (V/SiO₂) が、1.0以上1.9以下の範囲であることが好ましい。

V/SiO₂が、1.0以上1.9以下の範囲である場合、そのようなシリカ微粒子分散液を研磨用途に適用した場合、良好な研磨速度を得ることができる。

V/SiO_2 が、1.0未満であると、研磨液にカチオン性の添加剤を混合し、研磨に供した場合、シリカ微粒子の分散安定性が低下するためか研磨速度が低下する場合があります、好ましくない。また、 V/SiO_2 が、1.9を超えると、研磨液にカチオン性の添加剤を混合し、研磨に供した場合、シリカ微粒子へ過剰に吸着したカチオン性添加剤が研磨を阻害するためか、研磨速度の低下を招く場合があります、好ましくない。

V/SiO_2 は、1.3以上1.8以下の範囲であることがさらに好ましい。 V/SiO_2 は、カチオン滴定によって求められる。

[0026] (シリカ微粒子)

なお、本実施形態に係るシリカ微粒子がシリカからなることは、例えば、ICP装置（誘導結合プラズマ発光分光分析装置）により確認することができる。本実施形態に係るシリカ微粒子を含む水分散液1gを容量30mLの蓋付きジルコニアボールに採取し、乾燥(200℃、20分)した後、 Na_2O_2 2gとNaOH 1gを加えて15分間熔融する。さらに、98質量%硫酸10mLと純水10mLを加えて溶解したのち、純水で500mLになるよう希釈して試料とした。得られた試料について、ICP装置（島津製作所(株)製、ICPS-8100、解析ソフトウェアICPS-8000）を用いて、ケイ素の含有量を測定することができる。

[0027] 本実施形態に係る粒子群は、シリカからなるが、シリカ以外の成分を10質量%以下含有してもよい。シリカ以外の成分としては、Al、Ti、Fe、Ca、Mg、Cr、Ni、Cu、Zn、KまたはNaないしそれらの酸化物を挙げることができる。

本発明の粒子群がシリカからなることは、前記のとおり、例えばICP装置を用いて確認することができる。

また、本発明の粒子群が含み得るシリカ以外の成分の含有率は、例えば、誘導結合プラズマ発光分光分析装置を用いて特定と定量をすることができる。なお、Ni、Cu、KおよびNaについては、原子吸光分光光度計を用いて、特定と定量をすることができる。

[0028] (溶媒)

前述のように、本実施形態に係る分散液は、本実施形態に係る粒子群が溶媒に分散してなるものである。

ここで溶媒としては、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、エーテル類、エステル類、およびケトン類など水溶性の有機溶媒などが挙げられる。また、水と有機溶媒からなる混合溶媒であってもよい。

[0029] 本実施形態に係る分散液が含む前記粒子群の含有率は、1質量%以上50質量%以下の範囲であることが好ましく、10質量%以上50質量%以下の範囲であることがより好ましい。

ここで前記粒子群の含有率は、シリカ微粒子分散液に1000℃灼熱減量を行い、得られた固形分を秤量し、別途算出したアルカリ含有量を酸化物換算(Na_2O など)したものを差し引いた濃度を、本実施形態に係る粒子群の含有率とした。

[0030] [研磨用組成物]

次に、本実施形態に係る研磨用組成物について説明する。

本実施形態に係る研磨用組成物は、本実施形態に係る研磨用シリカ微粒子分散液または本実施形態に係る粒子群と溶媒を含有し、更に研磨性能を始めとする必要な性能を付与する成分を含有してなる。

ここで必要な性能を付与する成分としては、研磨促進剤、界面活性剤、親水性化合物、複素環化合物、pH調整剤、およびpH緩衝剤などを挙げることができる。研磨用組成物は、必要な性能を付与する成分として、これらの成分を1種だけ含んでもよく、2種以上を含んでも構わない。

なお、本実施形態に係る研磨用組成物を、「研磨用スラリー」ともいう。

[0031] 本実施形態に係る研磨用シリカ微粒子分散液あるいは研磨用組成物は、例えば、CMPスラリーとしてシリコンウエハなどの半導体ウエハの研磨、あるいは、ハードディスクドライブ用基板、液晶ガラス、サファイア基板、化合物半導体、Ga₂N基板またはSiC基板などの研磨に適用することができる。

る。

[0032] 研磨促進剤の例としては、硫酸、硝酸、リン酸、シュウ酸、フッ酸などの酸、あるいはこれら酸のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩およびこれらの混合物などが挙げられる。本発明の組成物がこれらの研磨促進剤を含むと、複合成分からなる被研磨材を研磨する際に、被研磨材の特定の成分についての研磨速度を促進することにより、最終的に平坦な研磨面を得ることができる。

本実施形態に係る研磨用組成物が研磨促進剤を含有する場合、その含有量は0.1質量%以上10質量%以下の範囲であることが好ましく、0.5質量%以上5質量%以下の範囲であることがより好ましい。

[0033] 界面活性剤および親水性化合物の少なくとも1つとして、研磨用組成物の分散性や安定性を向上させるために、カチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性系の界面活性剤または親水性化合物を添加することができる。

[0034] 界面活性剤と親水性化合物は、いずれも被研磨面への接触角を低下させる作用を有し、均一な研磨を促す作用を有する。界面活性剤および親水性化合物の少なくとも1つとしては、例えば、以下の群から選ばれるものを使用することができる。

[0035] 陰イオン界面活性剤として、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、およびリン酸エステル塩などが挙げられる。カルボン酸塩として、石鹼、N-アシルアミノ酸塩、ポリオキシエチレンまたはポリオキシプロピレンアルキルエーテルカルボン酸塩、およびアシル化ペプチドなどが挙げられる。スルホン酸塩として、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンおよびアルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、およびN-アシルスルホン酸塩などが挙げられる。

硫酸エステル塩として、硫酸化油、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンまたはポリオキシプロピレンアルキルアリルエーテル硫酸塩、およびアルキルアミド硫酸塩などが挙げられる。リン酸エステ

ル塩として、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンまたはポリオキシプロピレンアルキルアリルエーテルリン酸塩などが挙げられる。

[0036] 陽イオン界面活性剤として、脂肪族アミン塩、脂肪族4級アンモニウム塩、塩化ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、およびイミダゾリニウム塩などが挙げられる。両性界面活性剤として、カルボキシベタイン型、スルホベタイン型、アミノカルボン酸塩、イミダゾリニウムベタイン、レシチン、およびアルキルアミノオキサイドなどが挙げられる。

[0037] 非イオン界面活性剤として、エーテル型、エーテルエステル型、エステル型、および含窒素型が挙げられる。エーテル型として、ポリオキシエチレンアルキルおよびアルキルフェニルエーテル、アルキルアリルホルムアルデヒド縮合ポリオキシエチレンエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルが挙げられ、エーテルエステル型として、グリセリンエステルのポリオキシエチレンエーテル、ソルビタンエステルのポリオキシエチレンエーテル、ソルビトールエステルのポリオキシエチレンエーテル、エステル型として、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、グリセリンエステル、ポリグリセリンエステル、ソルビタンエステル、プロピレングリコールエステル、ショ糖エステル、含窒素型として、脂肪酸アルカノールアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミドなどが例示される。その他に、フッ素系界面活性剤などが挙げられる。

[0038] 界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤もしくは非イオン系界面活性剤が好ましい。また、塩としては、アンモニウム塩、カリウム塩、およびナトリウム塩などが挙げられ、特にアンモニウム塩およびカリウム塩が好ましい。

[0039] さらに、その他の界面活性剤、親水性化合物などとしては、エステル（グリセリンエステル、ソルビタンエステルおよびアラニンエチルエステルなど）、エーテル（ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポ

リエチレングリコールアルケニルエーテル、アルキルポリエチレングリコール、アルキルポリエチレングリコールアルケニルエーテル、アルキルポリエチレングリコールアルケニルエーテル、アルケニルポリエチレングリコール、アルケニルポリエチレングリコールアルケニルエーテル、アルケニルポリエチレングリコールアルケニルエーテル、ポリプロピレングリコールアルケニルエーテル、ポリプロピレングリコールアルケニルエーテル、アルキルポリプロピレングリコール、アルキルポリプロピレングリコールアルケニルエーテル、アルキルポリプロピレングリコールアルケニルエーテル、およびアルケニルポリプロピレングリコールなど)、多糖類(アルギン酸、ペクチン酸、カルボキシメチルセルロース、カドランおよびプルランなど)、アミノ酸塩(グリシンアンモニウム塩およびグリシンナトリウム塩など)、ポリカルボン酸およびその塩(ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリシン、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸、ポリフマル酸、ポリ(p-スチレンカルボン酸)、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、アミノポリアクリルアミド、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリアミド酸アンモニウム塩、ポリアミド酸ナトリウム塩およびポリグリオキシル酸など)、ビニル系ポリマ(ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンおよびポリアクロレインなど)、スルホン酸およびその塩(メチルタウリン酸アンモニウム塩、メチルタウリン酸ナトリウム塩、硫酸メチルナトリウム塩、硫酸エチルアンモニウム塩、硫酸ブチルアンモニウム塩、ビニルスルホン酸ナトリウム塩、1-アリルスルホン酸ナトリウム塩、2-アリルスルホン酸ナトリウム塩、メトキシメチルスルホン酸ナトリウム塩、エトキシメチルスルホン酸アンモニウム塩、3-エトキシプロピルスルホン酸ナトリウム塩など)、およびアミドなど(プロピオンアミド、アクリルアミド、メチル尿素、ニコチンアミド、コハク酸アミドおよびスルファニルアミドなど)が挙げられる。

[0040] なお、適用する被研磨基材がガラス基板などである場合は何れの界面活性

剤であっても好適に使用できるが、半導体集積回路用シリコン基板などの場合であって、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはハロゲン化物などによる汚染の影響を嫌う場合にあっては、酸もしくはそのアンモニウム塩系の界面活性剤を使用することが望ましい。

[0041] 本実施形態に係る研磨用組成物が界面活性剤および親水性化合物の少なくとも1つを含有する場合、その含有量は、総量として、本実施形態に係る研磨用組成物の1L中、0.001g以上10g以下とすることが好ましく、0.01g以上5g以下とすることがより好ましく0.1g以上3g以下とすることが特に好ましい。

[0042] 界面活性剤または親水性化合物は、1種のみでもよいし、2種以上を使用してもよく、異なる種類のものを併用することもできる。

[0043] 本実施形態に係る研磨用組成物については、被研磨基材に金属が含まれる場合に、金属に不動態層または溶解抑制層を形成させて、被研磨基材の侵食を抑制する目的で、複素環化合物を含有させても構わない。ここで、「複素環化合物」とはヘテロ原子を1個以上含んだ複素環を有する化合物である。ヘテロ原子とは、炭素原子、または水素原子以外の原子を意味する。複素環とはヘテロ原子を少なくとも一つ持つ環状化合物を意味する。ヘテロ原子は複素環の環系の構成部分を形成する原子のみを意味し、環系に対して外部に位置していたり、少なくとも一つの非共役単結合により環系から分離していたり、環系のさらなる置換基の一部であるような原子は意味しない。ヘテロ原子として好ましくは、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子、リン原子、珪素原子、およびホウ素原子などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。複素環化合物の例として、イミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾチアゾール、テトラゾールなどを用いることができる。より具体的には、1, 2, 3, 4-テトラゾール、5-アミノ-1, 2, 3, 4-テトラゾール、5-メチル-1, 2, 3, 4-テトラゾール、1, 2, 3-トリアゾール、4-アミノ-1, 2, 3-トリアゾール、4, 5-ジアミノ-1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、

3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、3, 5-ジアミノ-1, 2, 4-トリアゾールなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0044] 本実施形態に係る研磨用組成物が複素環化合物を配合する場合、その含有量については、0.001質量%以上1.0質量%以下の範囲であることが好ましく、0.001質量%以上0.7質量%以下の範囲であることがより好ましく、0.002質量%以上0.4質量%以下の範囲であることがさらに好ましい。

[0045] 上記各添加剤の効果を高めるためなどに必要に応じて酸または塩基を添加して研磨用組成物のpHを調節することができる。

[0046] 本実施形態に係る研磨用組成物をpH7以上に調整するときは、pH調整剤として、アルカリ性のものを使用する。望ましくは、水酸化ナトリウム、アンモニア水、炭酸アンモニウム、エチルアミン、メチルアミン、トリエチルアミン、およびテトラメチルアミンなどのアミンが使用される。

[0047] 本実施形態に係る研磨用組成物をpH7未満に調整するときは、pH調整剤として、酸性のものが使用される。例えば、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、およびグリセリン酸などのヒドロキシ酸類が使用される。

[0048] 本実施形態に係る研磨用組成物のpH値を一定に保持するために、pH緩衝剤を使用しても構わない。pH緩衝剤としては、例えば、リン酸2水素アンモニウム、リン酸水素2アンモニウム、4ホウ酸アンモニウム四水和水などのリン酸塩およびホウ酸塩または有機酸などを使用することができる。

[0049] 本実施形態に係る研磨用組成物の研磨用粒子の濃度は、0.5質量%以上50質量%以下の範囲であることが好ましく、5質量%以上30質量%以下の範囲であることがより好ましい。濃度が0.5質量%未満の場合は、基材や絶縁膜の種類によっては濃度が低すぎて研磨速度が遅く生産性が問題となることがある。研磨用粒子の濃度が50質量%を超えると研磨材の安定性が不十分となり、研磨速度や研磨効率がさらに向上することもなく、また研磨処理のために分散液を供給する工程で乾燥物が生成して付着することがあり傷（スクラッチ）発生の原因となることがある。

[0050] [研磨用シリカ微粒子分散液の第一の製造方法]

次に、本実施形態に係る研磨用シリカ微粒子分散液の第一の製造方法について説明する。

前述の本実施形態に係る研磨用シリカ微粒子分散液は、例えば、本実施形態に係る研磨用シリカ微粒子分散液の第一の製造方法により、好適に作製できる。

本実施形態に係る分散液の第一の製造方法は、下記の工程 1 a～工程 3 a を含む。

[0051] (工程 1 a)

工程 1 a では、原料として種粒子分散液とアルカリを、非加熱状態を保った反応容器に導入し、必要に応じて溶媒を添加し調合液を調製する。

これら原料を反応容器に導入する際に反応容器内底面ないし内壁または液面（導入した種粒子分散液とアルカリの液面）において液跳ねが生じる。この際に、加熱状態の反応容器に導入した場合、これらの液跳ねした原料が乾燥し易く、粗大な凝集物が発生し問題となりやすい。液跳ねが生じない程度に原料を徐々に導入すると、調合時間が長くなり経済性が悪化する。また、加熱状態の反応容器に種粒子分散液とアルカリが添加されると、添加当初から種粒子分散液とアルカリが加温され、早い段階で種粒子の凝集が発生しやすいという問題も生じる。

前記非加熱状態とは、反応容器の温度を上昇させる操作を行わないことを意味する。なお、季節的な高温などにより反応容器の温度が非加熱状態で 40℃を超えるような場合には、反応容器の温度が 40℃未満となるように冷却することが推奨される。

反応容器に導入する段階の種粒子分散液とアルカリの温度は、何れも 40℃未満であることが好ましい。

なお、種粒子分散液としては、後記したとおりシリカ微粒子分散液が用いられる。

種粒子分散液とアルカリの使用量は、調合液において、アルカリ（酸化物

換算) に対するシリカのモル比が20以上160以下の範囲となるように添加し、さらに調合液中のシリカ濃度が1質量%以上15質量%以下の範囲となるように、必要に応じて溶媒を添加して調整する。

ここで、アルカリ（酸化物換算）に対するシリカのモル比とは、モル比= $[\text{SiO}_2\text{のモル数}] / [\text{A}_2\text{Oのモル数}]$ （ここで、Aはアルカリ金属、アンモニア、有機アルカリ、または水硝子などを表す。）で表される。アルカリ（酸化物換算）に対するシリカのモル比が20未満の場合、アルカリ量が過剰のため、調合液中のイオン強度が過度に高くなり、シリカ微粒子が凝集して、真球状の粒子が得られなくなったり、沈降物が発生しやすくなる。また、沈降に至らなかった場合でも、シリカ微粒子の凝集体が増えるため、単分散状態のシリカゾルが得られにくくなる。

他方、アルカリ（酸化物換算）に対するシリカのモル比が160を超える場合、調合液中のアルカリ濃度が低くなり、続く工程2aで酸性珪酸液を添加した際に、反応溶液のpHが著しく低くなる。その結果、添加した酸性珪酸液が種粒子表面に沈着することなく珪酸による自己核生成が生じるため、結局、最終的に所望の粒子径のシリカゾルが得られにくくなる傾向にある。アルカリ（酸化物換算）に対するシリカのモル比は、40以上140以下の範囲であることが好ましく、50以上130以下の範囲であることがさらに好ましく、60以上120以下の範囲であることが特に好ましい。

調合液中のシリカ濃度が1質量%未満の場合、単分散したシリカ微粒子は得られやすいが、調合液中のシリカ濃度が低いため、効率よく生産ができず非経済的である。またシリカ濃度が15質量%超の場合、調合中にシリカ微粒子が凝集し易くなり、単分散したシリカ微粒子が得られにくくなる。調合液中のシリカ濃度は2質量%以上10質量%以下の範囲であることがより好ましく、3質量%以上8質量%以下の範囲であることが特に好ましい。

なお、前記調合液におけるアルカリ（酸化物換算）に対するシリカのモル比およびシリカ濃度を前述の範囲で行うと、大半の種粒子は凝集を免れるものの、その一部は凝集して異形粒子になる。その結果、本実施形態に係るシ

リカ微粒子分散液に含まれるシリカ微粒子は、そのほとんどが真球状の粒子でありながら、異形粒子を1.0個数%以上10個数%以下含むものとなる。

[0052] (種粒子分散液)

工程1aで使用される種粒子分散液としては、シリカ微粒子分散液を使用することができる。この場合、種粒子はシリカ微粒子である。

ここで、種粒子のサイズ(比表面積換算粒子径)については、最終的に調製しようとするシリカ微粒子分散液のサイズによって任意に選択することができるため、特に制限はない。通常は、最終的に調製しようとするシリカ微粒子のサイズより小さいサイズが選択される。なお、最終的に調製しようとするシリカ微粒子分散液が研磨用途で使われる場合は、種粒子の比表面積換算粒子径は、5nm以上200nm以下の範囲で選択されることが好ましい。

また、種粒子分散液のシリカ濃度は、1質量%以上50質量%以下の範囲であることが好ましく、3質量%以上50質量%以下の範囲であることがより好ましい。シリカ濃度1質量%未満の場合、工程1a~工程3aでの生産効率が低下するため好ましくない。シリカ濃度50質量%を超えるとシリカ微粒子の安定性が低下し、例えば、凝集粒子が発生しやすくなるため、好ましくない。

[0053] (アルカリ)

工程1aで添加されるアルカリとしては、珪酸ナトリウム(水硝子)および珪酸カリウムなどの珪酸アルカリ、並びに、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムなどのアルカリ金属、アンモニア、さらには有機アミンなどの有機アルカリを挙げることができる。ここでアルカリは、通常、アルカリ水溶液として添加される。アルカリ水溶液のアルカリ濃度については格別に制限されるものではないが、通常は、1質量%以上50質量%以下の範囲で使用される。

[0054] (溶媒)

工程 1 a で必要に応じて添加される溶媒としては、水、イオン交換水、純水、超純水、水と水溶性有機溶媒を含む混合溶媒、並びに、水溶性有機溶媒などを挙げることができる。

[0055] (工程 2 a)

工程 2 a では、工程 1 a で調製した調合液を均一に攪拌し、加温し、温度 (40℃以上98℃以下) で一定時間保持し、続いて、次の処理 A および処理 B を同時に進める。

処理 A : 調合液を満たした前記反応容器に酸性珪酸液およびアルカリをそれぞれ連続的または断続的に添加することにより反応液を調製する。

処理 B : 反応容器から反応液の一部を連続的または断続的に抜出する。

[0056] (保持温度と保持時間)

工程 2 a では、工程 1 a で得られた調合液を攪拌しながら温度 40℃以上 98℃以下に加温し、同温度範囲で一定時間保持する。ここで保持時間は、20分以上120分以下の範囲であることが好ましく、30分以上90分以下の範囲であることがより好ましい。この温度保持により、種粒子の表面が活性化し、後の処理での粒子成長に好適となる。また、この温度保持により調合液が十分に均一化させることができる。保持時間は20分未満では表面の活性化などが不十分で、続く酸性珪酸液の添加による粒子成長が不均一となりやすく、珪酸による自己核生成が生じる場合がある。また、保持時間が120分超の場合、種粒子の表面活性は更には進行せず、却って保持時間が長くなることにより、生産効率が低下し、経済性が悪化する。なお、保持温度については、前記のとおり40℃以上98℃以下の範囲が好ましく、この温度範囲内で一定とすることが望ましい。

[0057] 続いて、酸性珪酸液の添加により種粒子を所望のサイズに粒子成長させる処理 A (ここで、反応液の pH を維持する目的でアルカリ添加と粒子成長のための酸性珪酸液の添加を同時に行う) と、反応液の一部を反応容器から抜出しする処理 B を同時に行う。なお、前記「調合液」は酸性珪酸液の添加により種粒子の粒子成長反応が進行するため、酸性珪酸液の添加開始以降は、

「反応液」と表記する。

前記処理Bにて抽出した反応液については、工程3aにて、反応容器に残った反応液と混合することにより粒子径分布がよりブロード（粒子径分布範囲が広範）なシリカ微粒子分散液を得ることができる。

[0058]（酸性珪酸液）

酸性珪酸液として、珪酸アルカリ水溶液を陽イオン交換樹脂で脱アルカリして得られるものを用いることができる。酸性珪酸液の濃度は、 SiO_2 換算で、0.1質量%以上10質量%以下の範囲であることが好ましく、1質量%以上7質量%以下の範囲であることがより好ましい。酸性珪酸液のpHは、1以上3以下の範囲であることが好ましい。

工程2aで調合液または反応液に添加する酸性珪酸液の量（合計量）については、酸性珪酸液に含まれる SiO_2 の量（モル数）を M_a で表し、調合液に含まれる SiO_2 のモル数を M_s で表したとき、 M_a/M_s の値は、1以上20以下の範囲であることが好ましい。なお、 M_a/M_s の値は、2以上15以下の範囲であることがより好ましい。

M_a/M_s の値が1未満であると、本実施形態に係る製造方法によって得られるシリカ微粒子分散液におけるシリカ微粒子の成長が鈍く、更に、あまりブロードな分布にならないため研磨材として使用しても研磨速度が不十分となる。他方、 M_a/M_s の値が20を超えると、本実施形態に係る製造方法によって得られるシリカ微粒子分散液におけるシリカ微粒子の粒子径が過大となり、研磨材として使用した場合、少なくとも被研磨基板上でのスクラッチ発生が顕著になる場合があり望ましくない。また、そのような場合、調合時間が非常に長くなり、経済性が悪化する。

[0059]（反応温度）

調合液または反応液に酸性珪酸液を添加する際の調合液または反応液の温度は、 40°C 以上 98°C 以下の範囲であることが好ましい。調合液または反応液の温度が 40°C 未満の場合は、添加した酸性珪酸液が溶解しにくくなるため、種粒子表面に沈着しにくくなる。そのため、珪酸による自己核生成が

生じ、所望のサイズが得られなくなる。調合液または反応液の温度が98℃超の場合、添加した酸性珪酸液は十分に溶解し、種粒子は粒子成長するものの、調合液または反応液の温度が過度に高いことでエネルギー効率としては問題があり、安全性の面からも問題があるといえる。調合液または反応液に酸性珪酸液を添加する際の調合液または反応液の温度は、50℃以上98℃以下の範囲であることがより好ましい。

[0060] (酸性珪酸液の添加速度)

本実施形態では、工程2aの処理Aにおいて、酸性珪酸液を、調合液を満たした反応容器に添加する際の添加速度は、反応容器中の溶液に含まれるシリカ粒子の質量[g]当たり、毎分添加される酸性珪酸液中のシリカdry-g[g]として表される。ここで酸性珪酸液の対液添加速度の単位として[g/分・g]を用いる。なお、前記「溶液」は反応容器に満たされている液体を総称した便宜上の呼称であり、処理A開始前は反応容器に満たされているのは調合液のみであり、酸性珪酸液の添加開始に伴い粒子成長反応が進行し反応液となる。前記溶液は、調合液ないしは反応液を包括し、反応容器中に存在する液体を意味する。

酸性珪酸液の対液添加速度としては、0.0001g/分・g以上0.05g/分・g以下の範囲であることが好ましい。前記範囲内であれば、粒子成長のために添加した酸性珪酸液は、調合液中のアルカリにより溶解し、種粒子表面に沈着することで、種粒子の粒子成長が進行する。前記酸性珪酸液の対液添加速度が0.0001g/分・g未満の場合、調合時間が実用的には長くなり過ぎるため、実用性と経済性が低下する。酸性珪酸液の対液添加速度が0.05g/分・gを超えると、珪酸が粒子表面に沈着せずに自己核生成が進行する場合があるため望ましくない。

酸性珪酸液の対液添加速度は、0.0005g/分・g以上0.02g/分・g以下の範囲であることがより好ましく、0.002g/分・g以上0.01g/分・g以下の範囲であることが特に好ましい。

本実施形態では、酸性珪酸液の対液添加速度については、反応容器中の溶

液に含まれるシリカ d r y の単位質量に対する酸性珪酸液（シリカ d r y 換算）添加速度（S）として次式で算定することができる。

$$(S) = (\text{酸性珪酸液のシリカ d r y 当たり添加速度}) [g/\text{分}] \div (\text{反応容器内の溶液中のシリカ d r y 質量}) [g]$$

ここで、例えば酸性珪酸液のシリカ d r y 質量あたりの添加速度が2段階で変化する場合、反応容器内の粒子のシリカ d r y 質量とは、それぞれ1段目および2段目の添加終了時の反応容器内のシリカ d r y 質量を用いて算出する。また、添加速度が変化しない場合は、工程 2 a の処理 A 終了時の反応容器内のシリカ d r y 質量を用いて算出する。

また、本明細書において、酸性珪酸液の添加速度は、酸性珪酸液の添加が連続的である場合であっても、断続的である場合であっても、単位時間における、単位質量（種粒子の単位面積）当たりの酸性珪酸液添加量（シリカ d r y 換算）をもって前記のとおり算定する。

[0061] 前記酸性珪酸液の添加速度 $[g/\text{分}]$ を1回以上変化させて、 n 回目の添加速度を $L_n [g/\text{分}]$ とした際に、 $L_{n+1} < L_n$ の関係を満たすことが好ましい。ここで、 n は正の整数である。すなわち、調合中の酸性珪酸液の添加速度を1回以上変化させ、添加速度を次第に低下させていくことが望ましい。工程 2 a では、所望のサイズに粒子成長させるために、酸性珪酸液を添加させて粒子成長させるが、本願発明では連続的に反応液を抜き出すため、粒子数が減少する。そのため、酸性珪酸液が粒子表面に沈着せずに、珪酸による自己核生成が生じる場合がある。2段目以降の酸性珪酸液の添加速度を低下させることで、自己核生成の発生を防ぎ、所望のサイズに粒子成長させることができる。

[0062] （アルカリの添加速度）

工程 2 a の処理 A では、調合液に対して酸性珪酸液の添加と同時に、反応液の pH 維持を目的としてアルカリを連続的にまたは断続的に同時添加することが望ましい。

アルカリの添加速度は、アルカリの種類や濃度に依存するため、一律に制

限することはできないが、反応液のpHが8.5以上13.0以下の範囲となるように添加することが望ましい。

[0063] (反応容器中の溶液のSiO₂/A₂Oモル比)

工程2aでは、反応容器中の溶液に連続的にまたは断続的に酸性珪酸液を添加するが、一方で連続的にまたは断続的に反応液（以下、「抜き出し液」ともいう。）を抜き出すため、反応液のpHが低下する傾向にある。pHが低下すると添加した酸性珪酸液が溶解しにくくなるため、珪酸による自己核生成が生じやすい傾向にある。そこで反応容器中の溶液のpHを維持するために、アルカリを添加してpHを調整することが望ましい。この際、反応容器中の溶液のSiO₂/A₂Oモル比を20以上160以下の範囲となるようにアルカリを添加すると望ましいpHに調整することができる。

[0064] (反応容器中の溶液のpH)

前述のように反応容器中の溶液のSiO₂/A₂Oモル比を20以上160以下に調整するために添加するアルカリの種類は特に制限はないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア、および有機アミンなどが挙げられる。アルカリ添加によりpH調整された反応液のpHは、8.5以上13.0以下の範囲であることが好ましく、9.0以上12.5以下の範囲であることがより好ましい。pHが13.0超の場合は、反応液中のイオン強度が高くなり過ぎて、シリカ微粒子が凝集し沈降が生じたり、粒子が異形化したりして、所望の粒子が得られにくい傾向にある。pHが8.5未満の場合は、添加した酸性珪酸液が溶解しにくくなるため、珪酸による自己核生成が生じやすい傾向にある。

[0065] (処理B)

工程2aの処理Bでは、反応容器中の溶液に酸性珪酸液を連続的または断続的に添加しながら、抜き出し液の連続的な抜き出しを行う。抜き出しの初期は、粒子成長反応は開始しているものの種粒子が十分に成長していないため、サイズの小さなシリカ微粒子が抜き出されるが、抜き出しの後期は種粒子が十分に粒子成長しているためサイズ（粒子径）の大きなシリカ微粒子が

抜き出される。このように抜き出し液を連続的に抜き出すことで抜き出し液は粒子径分布の広いシリカ微粒子が得られる。

また反応容器に残留した反応液を、抜き出し液と混合することが望ましい。工程 2 a では連続的に抜き出しを行うが、反応容器に調合液が残留する条件で抜き出しを行うことが望ましい。残留した調合液は、もっとも粒子成長したサイズが最も大きい粒子である。この調合液を抜き出し液と混合することで、より分布が広い粒子が得られ、残留した反応液の成分が、本実施形態に係るシリカ微粒子の大粒子側のピークの成分となる。また分布の形状は、抜き出し速度比を調整することで、小粒子側にもピークを備える分布形状にも調整でき、小粒子側と大粒子側のピーク比を調整することもできる。なお、残留した調合液と抜き出し液を混合しない場合は、大粒子側にピークを有しない分布形状となる。なお、本発明者らがトレース実験を行ったところ、特許文献 1 の製法のように、オーバーフローラインを備えた反応容器において、種粒子分散液と酸性珪酸液を連続的に添加するプロセスでは、抜き出し速度比を調整しても本発明のような大粒子側にピークを備える粒子径分布にはならないことが分かった。

[0066] (抜き出し速度比)

本実施形態に係る製造方法では、反応液に酸性珪酸液を添加して粒子成長を行いながら、粒子径分布をブロードにする目的で、反応液の抜き出しを行うことを特徴としている。

工程 2 a の処理 A における酸性珪酸液の添加時の添加速度 [g/分] (シリカ d r y 換算) を X、工程 2 a の処理 B で反応容器から反応液 (抜き出し液) を抜き出す際の抜き出し速度 [g/分] (シリカ d r y 換算) を Z としたとき、下式で定義される抜き出し速度比 (X/Z) は、0.2 以上 3.0 以下の範囲であることが好ましく、0.5 以上 2.0 以下の範囲であることがより好ましく、0.6 以上 1.8 以下の範囲であることが特に好ましい。

$$\text{抜き出し速度比 (X/Z)} = (\text{時間当たりの酸性珪酸液のシリカ d r y [g]}) / (\text{抜き出し液の時間当たりシリカ d r y [g]})$$

一般に抜き出し速度比が1.0の場合、反応容器に添加するシリカdry速度と抜き出すシリカdry速度が同じであるため、反応容器中のシリカdryは一定となり、原料の濃度にもよるが、通常は反応容器の液面は概ね一定である。抜き出し速度比が1.0超の場合、抜き出し量が少ないため、反応容器中のシリカdryは増加し、通常は反応容器中の液面は次第に上昇していく。他方、抜き出し速度比が1.0未満の場合、反応容器中のシリカdryは減少していき、通常は反応容器中の液面は次第に下降していく。

本実施形態においては、抜き出し速度比が0.2未満の場合、抜き出し速度が速すぎて、短い反応時間で反応容器内が空もしくは空に近い状態となり、反応を終了させざるを得ず、粒子径分布が十分にブロードにならない。他方、抜き出し速度比が3.0超の場合、酸性珪酸液の添加速度が速すぎて、酸性珪酸液による自己核生成が生じやすい。また、反応容器中のシリカdryが徐々に増加していき、通常は調合液面のレベルが上昇していく。そのため、反応容器からオーバーフローする場合がある。仮にオーバーフローしない場合であっても、反応容器のサイズを大きくする必要があり経済的でない。

[0067] (加熱熟成)

工程2aでは、処理Aおよび処理Bを進めた後に、残留した反応液に対して、加熱熟成を行うことが好ましい。熟成温度は、40℃以上98℃以下の範囲であることが好ましく、60℃以上98℃以下の範囲であることがより好ましい。熟成時間は、20分以上120分以下の範囲であることが好ましく、30分以上90分以下の範囲であることがより好ましい。このような加熱熟成により、反応を完結させることができる。加熱熟成を行わない場合、添加した酸性珪酸液が粒子表面に沈着しないまま残存する場合があります、シリカゾルの安定性が損なわれる場合もある。

[0068] 工程2aでは、酸性珪酸液を添加する際に分散液のpHを前記範囲に調整するために必要に応じてpH調整剤として、塩基を添加することができる。

塩基としてはNaOH、およびKOHなどのアルカリ金属水酸化物、酸化

カリウム、炭酸ナトリウム、および炭酸アンモニウムなどの金属炭酸塩、アンモニア、モノエタノールアミン、ピペラジンなどのアミン類、およびテトラメチルアンモニウムなどの第4級アンモニウム水酸化物などの塩基性窒素化合物を用いることができる。

[0069] (工程3 a)

工程3 aでは、工程2 aの終了時に反応容器に残留した反応液と、工程2 aの処理Bで抽出した反応液を混合し、研磨用シリカ微粒子分散液を得る。

工程2 aの処理Bでは、連続的に抜き出しを行うが、反応容器に反応液が残留する条件で抜き出しを行うことが望ましい。反応容器に残留した反応液は、もっとも粒子成長したサイズが最も大きい粒子である。この反応液と抜き出し液とを混合することで、より分布が広い粒子が得られるからである。また、この反応液と抜き出し液とを混合した場合、粒子径分布は、大粒子側にピークを備える分布となる。また分布の形状は、抜き出し速度比を調整することで、小粒子側にもピークを備える分布形状にも調整でき、小粒子側と大粒子側のピーク比を調整することもできる。なお、反応容器に残留した反応液と抜き出し液とを混合しない場合は、大粒子側にピークを有しない分布形状となる。

[0070] (濃縮工程)

前記工程1 a～工程3 aを含む本実施形態に係る研磨用シリカ微粒子分散液の第一の製造方法で得られた研磨用シリカ微粒子分散液は、温度を室温から50℃程度の範囲に調整したのち、所望の濃度まで濃縮しても構わない。濃縮手段は、格別に制限されるものではないが、限外濾過膜やロータリーエバポレーターなどを用いて濃縮することができる。なお、所望により遠心分離やフィルターなどを用いる濾過処理により粗大粒子の除去を行っても構わない。

[0071] [研磨用シリカ微粒子分散液の第二の製造方法]

次に、本実施形態に係る研磨用シリカ微粒子分散液の第二の製造方法について説明する。

前述の本実施形態に係る研磨用シリカ微粒子分散液は、例えば、本実施形態に係る研磨用シリカ微粒子分散液の第二の製造方法により、好適に作製できる。

本実施形態に係る分散液の第二の製造方法は、下記の工程 1 b～工程 4 b を含むことを必要とする。

[0072] (工程 1 b)

工程 1 b では、原料として酸性珪酸液とアルカリを、非加熱状態を保った反応容器に導入し、必要に応じて溶媒を添加し、第一調合液を調製する。なお、本明細書では、第一調合液のことを「工程 1 b 液」とも表記する。

これら原料を反応容器に導入する際に反応容器内底面ないし内壁または液面（導入した酸性珪酸液とアルカリの液面）において液跳ねが生じる。この際に、加熱状態の反応容器に導入した場合、これらの液跳ねした原料が乾燥しやすく、粗大な凝集物が発生し問題となりやすい。液跳ねが生じない程度に原料を徐々に導入すると、調合時間が長くなり経済性が悪化する。

なお、特許文献 2 のプロセスのように、加熱状態の反応容器に種粒子分散液とアルカリが添加されると、添加当初から種粒子分散液とアルカリが加温され、早い段階で種粒子の凝集が発生しやすいという問題も生じる。

前記非加熱状態とは、反応容器の温度を上昇させる操作を行わないことを意味する。なお、季節的な高温などにより反応容器の温度が非加熱状態で 40℃ を超えるような場合には、反応容器の温度が 40℃ 未満となるように冷却することが推奨される。

反応容器に導入する段階の酸性珪酸液とアルカリの温度は、何れも 40℃ 未満であることが好ましい。

[0073] (酸性珪酸液)

酸性珪酸液としては、珪酸アルカリ水溶液を陽イオン交換樹脂で脱アルカリして得られるものを用いることができる。酸性珪酸液の濃度は、SiO₂換算で、0.1質量%以上10質量%以下の範囲であることが好ましく、1質量%以上7質量%以下の範囲であることがより好ましく、2質量%以上6質

量%以下の範囲であることが特に好ましい。酸性珪酸液のpHは、1以上3以下の範囲であることが好ましい。

酸性珪酸液とアルカリの使用量は、第一調合液において、アルカリ（酸化物換算）に対するシリカのモル比が1以上10以下の範囲となるように添加し、さらに調合液中のシリカ濃度が0.1質量%以上15質量%以下の範囲となるように、必要に応じて溶媒を添加して調整する。

ここで、アルカリ（酸化物換算）に対するシリカのモル比とは、モル比＝ $[\text{SiO}_2\text{のモル数}] / [\text{A}_2\text{Oのモル数}]$ （ここで、Aはアルカリ金属、アンモニア、有機アルカリ、または水硝子中のアルカリ金属などを表す。）で表される。アルカリ（酸化物換算）に対するシリカのモル比が1未満の場合、アルカリ量が過剰のため、第一調合液中のイオン強度が過度に高くなり、続く工程2bおよび工程3bで生成するシリカ微粒子が凝集して、真球状の粒子が得られなくなったり、沈降物が発生しやすくなる。また、沈降に至らなかった場合でも、シリカ微粒子の凝集体が増えるため、単分散状態のシリカゾルが得られにくくなる。

他方、アルカリ（酸化物換算）に対するシリカのモル比が10を超える場合、シリカの量が多いため、サイズの小さな粒子しか得られず所望のサイズに調整し難い。また相対的にアルカリが少ないため、続く工程2bで酸性珪酸液を添加した際に、反応溶液のpHが著しく低くなる。その結果、添加した酸性珪酸液が生成したシリカ微粒子表面に沈着することなく珪酸による自己核生成が生じるため、結局、最終的に所望の粒子径のシリカゾルが得られにくくなる傾向にある。アルカリに対するシリカのモル比は、2以上8以下の範囲であることが好ましく、2.5以上6以下の範囲であることがより好ましい。

第一調合液中のシリカ濃度が0.1質量%未満の場合、単分散したシリカ微粒子は得られやすいが、第一調合液中のシリカ濃度が低いため、効率よく生産ができず非経済的である。またシリカ濃度が15質量%超の場合、調合中にシリカ微粒子が凝集しやすくなり、単分散したシリカ微粒子が得られに

くくなる。第一調合液中のシリカ濃度は0.2質量%以上10質量%以下の範囲であることがより好ましく、0.3質量%以上8質量%以下の範囲であることが特に好ましい。

なお、前記第一調合液におけるアルカリ（酸化物換算）に対するシリカのモル比およびシリカ濃度を前述の範囲で行うと、大半のシリカ微粒子は凝集を免れるものの、その一部は凝集して異形粒子になる。その結果、本実施形態に係るシリカ微粒子分散液に含まれるシリカ微粒子は、そのほとんどが真球状の粒子でありながら、異形粒子を1.0個数%以上10個数%以下含むものとなる。

[0074]（アルカリ）

工程1bで添加されるアルカリとしては、珪酸ナトリウム（水硝子）および珪酸カリウムなどの珪酸アルカリ、並びに、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムなどのアルカリ金属、アンモニア、さらには有機アミンなどの有機アルカリを挙げることができる。ここでアルカリは、通常、アルカリ水溶液として添加される。アルカリ水溶液のアルカリ濃度については格別に制限されるものではないが、通常は、1質量%以上50質量%以下の範囲で使用される。

[0075]（溶媒）

工程1bで必要に応じて添加される溶媒としては、水、イオン交換水、純水、超純水、水と水溶性有機溶媒を含む混合溶媒、並びに、水溶性有機溶媒などを挙げることができる。

[0076]（工程2b）

工程2bでは、工程1bで調製した調合液を均一に攪拌し、加温し、一定温度（40℃以上98℃以下）で一定時間保持し、続いて、同温度範囲を保持したまま酸性珪酸液を連続的または断続的に添加して、シリカ微粒子を生成させて、第二調合液を得る。なお、本明細書では、工程2bで得られた第二調合液を「工程2b液」とも表記する。

[0077]（保持温度と保持時間）

工程 2 b では、工程 1 b で準備した第一調合液を攪拌しながら温度 40℃ 以上 98℃ 以下に加温し、同温度範囲で一定時間保持する。ここで保持時間は、10分以上120分以下の範囲であることが好ましく、20分以上90分以下の範囲であることがより好ましい。この温度保持により調合液を十分に均一化させることができる。保持時間は10分未満では均一化が不十分で、続く酸性珪酸液の添加によるシリカ微粒子の生成および粒子成長が不均一となりやすい。また、保持時間が120分超の場合、調合液の均一化はこれ以上進まず、却って保持時間が長くなることにより、生産効率が低下し、経済性が悪化する。

続いて、この調合液の温度を40℃以上98℃以下の温度で保持したまま、酸性珪酸液を添加することでシリカ微粒子を生成させる。より詳細には、酸性珪酸液添加の初期では、最初に核粒子（珪酸の重合体）が生成し、この核粒子が、添加される酸性珪酸液で連続的に成長することによりシリカ微粒子が生成する。

酸性珪酸液の添加時間は、3時間以上48時間以下が好ましい。3時間未満の場合、酸性珪酸液の添加速度が速すぎて、所望のシリカ微粒子以外に、酸性珪酸液による自己核生成が生じやすいからである。添加時間が48時間超の場合、酸性珪酸液の自己核生成は生じないが、調合時間が長くなり過ぎて経済性が悪化する。この工程 2 b の段階で生成したシリカ微粒子の粒子径分布は、正規分布を示し、比較的シャープな粒子径分布である。

工程 2 b で添加する酸性珪酸液の量（合計量）については、第二調合液に含まれる SiO_2 のモル比を $M2S$ とし、第二調合液に含まれるアルカリ A の酸化物換算（すなわち、 A_2O 換算）のモル比を $M2A$ としたときの、 $M2S/M2A$ の値は、20以上160以下の範囲であることが好ましい。

$M2S/M2A$ の値が20未満であると、本実施形態に係る製造方法によって得られるシリカ微粒子分散液におけるシリカ微粒子の成長が鈍く更に、サイズが小さくなるため研磨材として使用しても研磨速度が不十分となる。他方、 $M2S/M2A$ の値が160を超えると、本実施形態に係る製造方法

によって得られるシリカ微粒子分散液におけるシリカ微粒子の粒子径が過大となり、研磨材として使用した場合、少なくとも被研磨基板上でのスクラッチ発生が顕著になる場合があり望ましくない。また、そのような場合、調合時間が非常に長くなり、経済性が悪化する。M2S/M2Aの値は、40以上140以下の範囲であることがより好ましく、50以上130以下の範囲であることがさらに好ましく、60以上120以下の範囲であることが特に好ましい。

[0078] (工程3b)

工程3bでは、前記工程2bに続いて、次の処理Aおよび処理Bを同時に進める。

処理A：前記第二調合液を満たした前記反応容器に酸性珪酸液およびアルカリをそれぞれ連続的または断続的に添加し、反応液を調製する。

処理B：前記反応容器中の反応液の一部を連続的または断続的に抜き出す。

[0079] 工程3bでは、反応容器に満たされた第二調合液に対し、酸性珪酸液の添加によりシリカ微粒子を所望のサイズに粒子成長させてなる反応液を調製する処理A（ここで、反応液のpHを維持する目的でアルカリ添加と粒子成長のための酸性珪酸液の添加を同時に行う）と、前記反応液の一部を反応容器から抜き出す処理Bを同時に行う。

なお、工程3bにおいて第二調合液（工程2b液）は、酸性珪酸液の添加により直ちに粒子成長反応が進行するため、工程3bにおいて酸性珪酸液の添加開始以降は、便宜上「反応液」または「工程3b液」とも表記する。

なお、詳しくは後記したとおりであるが、続く工程4bでは、工程3b後に反応容器に残った反応液を高温で熟成した後、前記処理Bで抜き出した反応液を添加、混合し粒子径分布がよりブロード（粒子径分布範囲が広範）な本実施形態に係る研磨用シリカ微粒子分散液を得ることができる。

[0080] 工程3bで工程3b液に添加する酸性珪酸液の量については、工程3b液に含まれるシリカのマール数をM3Sとし、工程3b液に含まれる酸化物換算

のアルカリのモル数をM3Aとしたとき、M3S/M3Aの値は、20以上160以下の範囲であることが好ましい。

M3S/M3Aの値が20未満であると、本実施形態に係る製造方法によって得られるシリカ微粒子分散液におけるシリカ微粒子の成長が鈍く更に、サイズが小さくなり、かつブロードな分布となり難いため研磨材として使用しても研磨速度が不十分となる。他方、M3S/M3Aの値が160を超えると、本実施形態に係る製造方法によって得られるシリカ微粒子分散液におけるシリカ微粒子の粒子径が過大となり、研磨材として使用した場合、少なくとも被研磨基板上でのスクラッチ発生が顕著になる場合があり望ましくない。また、そのような場合、調合時間が非常に長くなり、経済性が悪化する。

なお、M3S/M3Aの値は、40以上140以下の範囲であることがより好ましく、50以上130以下の範囲であることがさらに好ましく、60以上120以下の範囲であることが特に好ましい。

[0081] (反応温度)

工程3b液に酸性珪酸液を添加する際の工程3b液の温度は、40℃以上98℃以下の範囲であることが好ましい。工程3b液の温度が40℃未満の場合は、添加した酸性珪酸液が溶解しにくくなるため、シリカ微粒子表面に沈着しにくくなる。そのため、珪酸による自己核生成が生じ、所望のサイズが得られなくなる。工程3b液の温度が98℃超の場合、添加した酸性珪酸液は十分に溶解し、シリカ微粒子は粒子成長するものの、シリカ微粒子分散液または反応液の温度が過度に高いことでエネルギー効率としては問題があり、安全性の面からも問題があるといえる。工程3b液に酸性珪酸液を添加する際の工程3b液の温度は、50℃以上98℃以下の範囲であることがより好ましい。

[0082] (酸性珪酸液の添加速度)

本実施形態では、工程3bの処理Aにおいて、酸性珪酸液を、工程3b液を満たした反応容器に添加する際の添加速度は、反応容器中の溶液に含まれ

るシリカ粒子の質量 [g] 当たり、毎分添加される酸性珪酸液中のシリカ d r y [g] として表される。ここで酸性珪酸液の対液添加速度の単位として [g / 分 · g] を用いる。なお、前記「溶液」は反応容器に満たされている液体を総称した便宜上の呼称であり、反応容器に満たされているシリカ微粒子分散液は、処理 A の酸性珪酸液の添加開始に伴い粒子成長反応が進行し反応液となる。前記溶液は、シリカ微粒子分散液ないしは反応液を包括し、反応容器中に存在する液体を意味する。なお、本明細書においては、液に含まれるシリカ成分のことを「シリカ d r y」とも表記する。

酸性珪酸液の対液添加速度としては、0.0001 g / 分 · g 以上 0.05 g / 分 · g 以下の範囲であることが好ましい。前記範囲内であれば、粒子成長のために添加した酸性珪酸液は、工程 3 液中のアルカリにより溶解し、シリカ微粒子表面に沈着することで、シリカ微粒子の粒子成長が進行する。前記酸性珪酸液の対液添加速度が 0.0001 g / 分 · g 未満の場合、調合時間が実用的には長くなり過ぎるため、実用性と経済性が低下する。酸性珪酸液の対液添加速度が 0.05 g / 分 · g を超えると、珪酸が粒子表面に沈着せずに自己核生成が進行する可能性があるため望ましくない。

酸性珪酸液の対液添加速度は、0.0005 g / 分 · g 以上 0.02 g / 分 · g 以下の範囲であることがより好ましく、0.001 g / 分 · g 以上 0.01 g / 分 · g 以下の範囲であることが特に好ましい。

本実施形態の工程 3 b の処理 A では、酸性珪酸液の対液添加速度については、反応容器中の溶液に含まれるシリカ d r y の単位質量に対する酸性珪酸液（シリカ d r y 換算）添加速度（S）として次式で算定することができる。

$$(S) = (\text{酸性珪酸液のシリカ d r y 当たり添加速度}) [g / \text{分}] \div (\text{反応容器内の溶液中のシリカ d r y 質量}) [g]$$

ここで、例えば酸性珪酸液のシリカ d r y 質量あたりの添加速度が 2 段階で変化する場合、反応容器内の粒子のシリカ d r y 質量とは、それぞれ 1 段階および 2 段階の添加終了時の反応容器内のシリカ d r y 質量を用いて算出

する。また、添加速度が変化しない場合は、工程 3 b の処理 A 終了時の反応容器内のシリカ d r y 質量を用いて算出する。

また、本明細書において、酸性珪酸液の添加速度は、酸性珪酸液の添加が連続的である場合であっても、断続的である場合であっても、単位時間における、単位質量（シリカ微粒子の単位面積）当たりの酸性珪酸液添加量（シリカ d r y 換算）をもって前記のとおり算定する。

[0083] 前記酸性珪酸液の添加速度 [g/分] を 1 回以上変化させて、n 回目の添加速度を L_n [g/分] とした際に、 $L_{n+1} \leq L_n$ の関係を満たすことが好ましい。ここで、n は正の整数である。すなわち、調合中の酸性珪酸液の添加速度を 1 回以上変化させ、添加速度を次第に低下させていくことが望ましい。工程 3 b では、所望のサイズに粒子成長させるために、酸性珪酸液を添加させて粒子成長させるが、本願発明では連続的に反応液を抜き出すため、粒子数が減少する。そのため、酸性珪酸液が粒子表面に沈着せずに、珪酸による自己核生成が生じる場合がある。2 段目以降の酸性珪酸液の添加速度を低下させることで、自己核生成の発生を防ぎ、所望のサイズに粒子成長させることができる。

[0084] (アルカリの添加速度)

工程 3 b の処理 A では、工程 3 b 液に対して酸性珪酸液の添加と同時に、反応液の pH 維持を目的としてアルカリを連続的にまたは断続的に同時添加することが望ましい。

アルカリの添加速度は、アルカリの種類や濃度に依存するため、一律に制限することはできないが、反応液の pH が 8.5 以上 13.0 以下の範囲となるように添加することが望ましい。反応液の pH が 13.0 超の場合は、反応液中のイオン強度が高くなり過ぎて、シリカ微粒子が凝集し沈降が生じたり、粒子が異形化したりして、所望の粒子が得られにくい傾向にある。pH が 8.5 未満の場合は、添加した酸性珪酸液が溶解しにくくなるため、珪酸による自己核生成が生じやすい傾向にある。反応液の pH は 9.0 以上 12.5 以下の範囲であることがより好ましい。

[0085] (反応容器中の溶液の $\text{SiO}_2/\text{A}_2\text{O}$ モル比)

工程 3 b では、反応容器中の溶液に連続的にまたは断続的に酸性珪酸液を添加するが、一方で連続的にまたは断続的に反応液を抜き出すため、反応液の pH が低下する傾向にある。pH が低下すると添加した酸性珪酸液が溶解しにくくなるため、珪酸による自己核生成が生じやすい傾向にある。そこで反応容器中の溶液の pH を維持するために、アルカリを添加して pH を調整することが望ましい。この際、反応容器中の溶液の $\text{SiO}_2/\text{A}_2\text{O}$ モル比を 20 以上 160 以下の範囲となるようにアルカリを添加すると望ましい pH に調整することができる。

[0086] (反応容器中の溶液の pH)

前述のように反応容器中の溶液の $\text{SiO}_2/\text{A}_2\text{O}$ モル比を 20 以上 160 以下に調整するために添加するアルカリの種類は特に制限はないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア、および有機アミンなどが挙げられる。アルカリ添加により pH 調整された反応液の pH は、8.5 以上 13.0 以下の範囲であることが好ましく、9.0 以上 12.5 以下の範囲であることがより好ましい。pH が 13.0 超の場合は、反応液中のイオン強度が高くなり過ぎて、シリカ微粒子が凝集し沈降が生じたり、粒子が異形化したりして、所望の粒子が得られにくい傾向にある。pH が 8.5 未満の場合は、添加した酸性珪酸液が溶解しにくくなるため、珪酸による自己核生成が生じやすい傾向にある。

[0087] (処理 B)

工程 3 b の処理 B では、反応容器中の溶液に酸性珪酸液を連続的または断続的に添加しながら、反応液を生成させ、併せて反応液の一部の連続的な抜き出しを行う。ここで、抜き出した反応液のことを「抜き出し液」ともいう。

抜き出しの初期は、粒子成長反応は開始しているもののシリカ微粒子が十分に成長していないため、サイズの小さなシリカ微粒子が抜き出されるが、抜き出しの後期はシリカ微粒子が十分に粒子成長しているためサイズ（粒子

径)の大きなシリカ微粒子が抜き出される。このように抜き出し液を連続的に抜き出すことで抜き出し液は粒子径分布の広いシリカ微粒子が得られる。

また反応容器に残留した反応液を、抜き出し液と混合することが望ましい。工程3bでは連続的に抜き出しを行うが、反応容器に調合液が残留する条件で抜き出しを行うことが望ましい。残留した調合液は、もっとも粒子成長したサイズが最も大きい粒子である。この調合液を抜き出し液と混合することで、より分布が広い粒子が得られ、残留した反応液の成分が、本実施形態に係るシリカ微粒子の大粒子側のピークの成分となる。また分布の形状は、抜き出し速度比を調整することで、小粒子側にもピークを備える分布形状にも調整でき、小粒子側と大粒子側のピーク比を調整することもできる。なお、残留した調合液と抜き出し液を混合しない場合は、大粒子側にピークを有しない分布形状となる。なお、本発明者らがトレース実験を行ったところ、特許文献1の製法のように、オーバーフローラインを備えた反応容器において、種粒子分散液と酸性珪酸液を連続的に添加するプロセスでは、抜き出し速度比を調整しても本発明のような大粒子側にピークを備える粒子径分布にはならないことが分かった。

[0088] (抜き出し速度比)

本実施形態に係る製造方法では、反応液に酸性珪酸液を添加して粒子成長を行いながら、粒子径分布をブロードにする目的で、反応液の抜き出しを行うことを特徴としている。

工程3bの処理Aにおける酸性珪酸液の添加時の添加速度 [g/分] (シリカdry換算)をX、工程3bの処理Bで反応容器から反応液(抜き出し液)を抜き出す際の抜き出し速度 [g/分] (シリカdry換算)をZとしたとき、下式で定義される抜き出し速度比 (X/Z) は、0.2以上3.0以下の範囲であることが好ましく、0.5以上2.0以下の範囲であることがより好ましく、0.6以上1.8以下の範囲であることが特に好ましい。

$$\text{抜き出し速度比 (X/Z)} = (\text{時間当たりの酸性珪酸液のシリカdry [g]}) / (\text{抜き出し液の時間当たりシリカdry [g]})$$

一般に抜き出し速度比が1.0の場合、反応容器に添加するシリカdry速度と抜き出すシリカdry速度が同じであるため、反応容器中のシリカdryは一定となり、原料の濃度にもよるが、通常は反応容器の液面は概ね一定である。抜き出し速度比が1.0超の場合、抜き出し量が少ないため、反応容器中のシリカdryは増加し、通常は反応容器中の液面は次第に上昇していく。他方、抜き出し速度比が1.0未満の場合、反応容器中のシリカdryは減少していき、通常は反応容器中の液面は次第に下降していく。

本実施形態においては、抜き出し速度比が0.2未満の場合、抜き出し速度が速すぎて、短い反応時間で反応容器内が空もしくは空に近い状態となり、反応を終了させざるを得ず、粒子径分布が十分にブロードにならない。他方、抜き出し速度比が3.0超の場合、酸性珪酸液の添加速度が速すぎて、酸性珪酸液による自己核生成が生じやすい。また、反応容器中のシリカdryが徐々に増加していき、通常は調合液面のレベルが上昇していく。そのため、反応容器からオーバーフローする場合がある。仮にオーバーフローしない場合であっても、反応容器のサイズを大きくする必要があり経済的でない。

[0089] 工程3bでは、酸性珪酸液を添加する際に分散液のpHを前記範囲に調整するために必要に応じてpH調整剤として、塩基を添加することができる。

塩基としてはNaOH、およびKOHなどのアルカリ金属水酸化物、酸化カリウム、炭酸ナトリウム、および炭酸アンモニウムなどの金属炭酸塩、アンモニア、モノエタノールアミン、ピペラジンなどのアミン類、およびテトラメチルアンモニウムなどの第4級アンモニウム水酸化物などの塩基性窒素化合物を用いることができる。

[0090] (工程4b)

工程4bでは、工程3bの終了時に反応容器に残留した反応液を加熱熟成し、続いて、工程3bの処理Bで抜き出した反応液を混合し、研磨用シリカ微粒子分散液を得る。

[0091] (加熱熟成)

残留した反応液に対して、加熱熟成を行うことが必要である。熟成温度は、40℃以上98℃以下の範囲であることが必要であり、60℃以上98℃以下の範囲であることがより好ましい。熟成時間は、20分以上120分以下の範囲であることが必要であり、30分以上90分以下の範囲であることがより好ましい。このような加熱熟成により、反応を完結させることができる。加熱熟成を行わない場合、添加した酸性珪酸液が粒子表面に沈着しないまま残存する場合があります、シリカゾルの安定性が損なわれる場合もある。

[0092] (混合処理)

工程3bの処理Bでは、前記のとおり、連続的に抜き出しを行うが、反応容器に反応液が残留する条件で抜き出しを行うことが必要である。反応容器に残留した反応液は、もっとも粒子成長したサイズが最も大きい粒子である。この反応液と抜き出し液とを混合することで、より分布が広い粒子が得られるからである。また、この反応液と抜き出し液とを混合した場合、粒子径分布は、大粒子側にピークを備える分布となる。また分布の形状は、抜き出し速度比を調整することで、小粒子側にもピークを備える分布形状にも調整でき、小粒子側と大粒子側のピーク比を調整することもできる。なお、反応容器に残留した反応液と抜き出し液とを混合しない場合は、大粒子側にピークを有しない分布形状となる。

[0093] (濃縮工程)

前記工程1b～工程4bを含む本実施形態に係る研磨用シリカ微粒子分散液の第二の製造方法で得られた研磨用シリカ微粒子分散液は、温度を室温から50℃程度の範囲に調整したのち、所望の濃度まで濃縮しても構わない。濃縮手段は、格別に制限されるものではないが、限外濾過膜やロータリーエバポレーターなどを用いて濃縮することができる。なお、所望により遠心分離やフィルターなどを用いる濾過処理により粗大粒子の除去を行っても構わない。

実施例

[0094] 次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの

例によって何ら限定されるものではない。また、実施例および比較例におけるシリカ微粒子、またはシリカ微粒子分散液の各種特性の測定方法については、特に断りの無い限り、以下に記す方法にて実施した。

[0095] (1) 比表面積換算粒子径

比表面積換算粒子径はシリカ微粒子の比表面積 S_a を測定し、下式を用いて求めることができる。 $(D_e) (nm) = 6000 / (\rho \times S_a)$

(ここで、 ρ はシリカ微粒子の密度 $2.2 [g/cm^3]$ を表す。)

シリカ微粒子の比表面積が $100 m^2/g$ 以上となった場合には、BET法における焼成時に焼結が進むため、この場合には、タイトレーション法により比表面積 (S_A) を求め、 $(D_e) = 6000 / (S_A \times \rho)$ の式から比表面積換算粒子径 (D_e) を算出した。

<BET法>

シリカ微粒子を含むシリカ微粒子分散液 $50 mL$ (シリカ濃度 40 質量%) を HNO_3 で $pH 3.5$ に調整し、 1 -プロパノール $40 mL$ を加え、 $110^\circ C$ で 16 時間乾燥した試料について、乳鉢で粉碎後、マッフル炉にて $500^\circ C$ 、 1 時間焼成し、測定用試料とした。そして、比表面積測定装置 (ユアサイオニクス製、型番マルチソープ 12) を用いて窒素吸着法 (BET法) を用いて、窒素の吸着量から、BET 1 点法により比表面積を算出した。

具体的には、試料 $0.5 g$ を測定セルに取り、窒素 $30 v\%$ とヘリウム $70 v\%$ との混合ガス気流中、 $300^\circ C$ で 20 分間脱ガス処理を行い、その上で試料を上記混合ガス気流中で液体窒素温度に保ち、窒素を試料に平衡吸着させた。次に、上記混合ガスを流しながら試料温度を徐々に室温まで上昇させ、その間に脱離した窒素の量を検出し、予め作成した検量線により、シリカ微粒子の比表面積を算出した。

<タイトレーション法>

まず初めに、 SiO_2 として $1.5 g$ に相当する試料をビーカーに採取してから、恒温反応槽 ($25^\circ C$) に移し、純水を加えて液量を $90 mL$ にした。なお、以下の操作は、 $25^\circ C$ に保持した恒温反応槽中にて行った。

次に、pH 3.6になるように0.1モル/L塩酸水溶液をここに加えた。さらに、塩化ナトリウムを30g加え、純水で150mLに希釈し、10分間攪拌した。

そして、pH電極をセットし、攪拌しながら0.1モル/L水酸化ナトリウム溶液を滴下してpH 4.0に調整した。さらに、pH 4.0に調整した試料を0.1モル/L水酸化ナトリウム溶液で滴定し、pH 8.7~9.3の範囲での滴定量とpH値を4点以上記録して、0.1モル/L水酸化ナトリウム溶液の滴定量をX、その時のpH値をYとして、検量線を作った。

そして、 $V = (A \times f \times 100 \times 1.5) / (W \times C)$ の式からSiO₂ 1.5g当たりのpH 4.0~9.0までに要する0.1モル/L水酸化ナトリウム溶液の消費量V (mL)を求め、これを用いて、 $SA = 29.0V - 28$ の式に従って比表面積を求めた。

なお、上記式中において、AはSiO₂ 1.5g当たりpH 4.0~9.0までに要する0.1モル/L水酸化ナトリウム溶液の滴定量 (mL)、fは0.1モル/L水酸化ナトリウム溶液の力価、Cは試料のSiO₂濃度 (%)、Wは試料採取量 (g)を意味する。

[0096] (2) 粒子群の重量換算粒子径分布と重量平均粒子径 (D_{50}) などの測定

シリカ粒子分散液を0.05質量%ドデシル硫酸ナトリウム水溶液で希釈し、固形分濃度で2質量%とした。そして、このうちの0.1mLを、公知のディスク遠心式粒度分布測定装置 (CPS INSTRUMENTS社製) にシリンジで注入して、8%から24%のショ糖の密度勾配液中で1800rpmの測定条件で測定して重量換算粒子径分布を求めた。

重量換算粒子径分布の測定結果から、粒子径の小さい方から積算した累積10%粒子径 (D_{10})、累積90%粒子径 (D_{90}) および累積50%粒子径 (D_{50}) を算出した。

[0097] (3) 画像解析法により測定される粒子群の平均真球度および異形粒子率

走査型電子顕微鏡 (倍率20万倍) を用いて、シリカ微粒子分散液に含まれる200個のシリカ微粒子を、同一視野内に200個以上のシリカ微粒子

を含む画像または写真にて、無作為に選んだシリカ微粒子200個について、それぞれの短径と長径を測定し、それぞれの短径／長径比を求める操作を、無作為に選んだ視野について行い、粒子群の粒子径分布を作成した。本明細書では、走査型電子顕微鏡として、超高分解能電界放出形走査電子顕微鏡S-5500（株式会社日立ハイテクノロジーズ社製）を用いた。

シリカ微粒子の具体的な測定方法は、投影されたシリカ微粒子像の最大径を長軸とし、その長さを測定して、その値を長径とした。また、長軸上に長軸を2等分する点を定め、それに直交する直線がシリカ微粒子画像の外縁と交わる2点を求め、同2点間の距離を測定し短径として、異形度（短径／長径比）を求めた。

粒子群の粒子径分布から、粒子群の平均真球度、および、異形粒子率（異形粒子の個数／全体の粒子の個数×100）を算出した。

[0098] (4) 粒子径分布面積の変動係数

シリカ濃度が1質量%のシリカ微粒子分散液を調製し、ディスク遠心式粒度分布測定装置（CPS INSTRUMENTS社製）を用いて、粒子群の重量換算粒子径分布から求めた。

粒子群の重量換算粒子径分布において、粒子径の小さい側からの累積1%粒子径（ D_{1} ）から累積99%粒子径（ D_{99} ）までの範囲の粒子径範囲を6等分し、それぞれ粒子径範囲をS1、S2、S3、S4、S5、およびS6とした。このときの各粒子径範囲に対応する粒子径分布面積の変動係数（CV値）を算出した。

[0099] (5) 研磨試験方法

<SiO₂膜の研磨>

実施例および比較例の各々において得られた研磨用砥粒分散液を調整した。ここで固形分濃度は1.0質量%で硝酸を添加してpHは6.0とした。

次に、被研磨基板として、堆積法により作製したSiO₂絶縁膜または熱酸化法により作製したSiO₂からなる熱酸化膜（いずれも厚み2μm）基板を準備した。

次に、この被研磨基板を研磨装置（ナノファクター株式会社製、NF300）にセットし、研磨パッド（ニッタハース社製「IC-1000/SUBA400同心円タイプ」）を使用し、基板荷重0.08MPa、テーブル回転速度87rpm、研磨ヘッド回転数93rpmで研磨用砥粒分散液を20mL/分の速度で15分間供給して研磨を行った。

そして、研磨前後の被研磨基材の重量変化を求めて研磨速度を計算した。

<アルミハードディスクの研磨>

実施例および比較例の各々において得られた研磨用砥粒分散液を調整した。ここで固形分濃度は9質量%で硝酸を添加してpHを2.0に調整した。

アルミハードディスク用基板を研磨装置（ナノファクター株式会社製、NF300）にセットし、研磨パッド（ニッタハース社製「ポリテックスφ12」）を使用し、基板負荷0.05MPa、テーブル回転速度30rpm、研磨ヘッド回転数60rpmで研磨砥粒分散液を20mL/分の速度で10分間供給して研磨を行い、超微細欠陥・可視化マクロ装置（VISION PSYTEC社製、製品名：Micro-Max）を使用し、Zoom15にて全面観察し、65.97cm²に相当する研磨処理された基板表面に存在するスクラッチ（線状痕）の個数を数えて合計した。

[0100] (6) 当量点におけるシリカの質量に対するポリエチレンイミンの質量比の測定

流動電位測定（滴定試薬としてカチオン性高分子ポリエチレンイミン〔重量平均分子量600〕を使用）において、当量点におけるシリカの質量に対するポリエチレンイミンの質量比を測定した。

具体的には、得られた研磨用シリカ微粒子分散液について、クニックにおけるカチオン滴定液のカチオン固形分〔カチオン性高分子ポリエチレンイミン（重量平均分子量600）〕添加量（V〔g〕）と、SiO₂固形分〔g〕の比（V/SiO₂）を測定した。

カチオン滴定は、下記のように行い、V/SiO₂を求めた。

カチオン滴定は、0.08質量%のポリエチレンイミン（分子量600）

をカチオン滴定液とし、固形分濃度を0.5質量%に調整したシリカ粒子分散液80gに滴下して行った。

カチオン滴定液の滴下量(mL)をx軸および前記分散液の流動電位(mV)をy軸とし、前記滴下量と前記流動電位との関係をグラフにした電位流動曲線を得た。

この電位流動曲線において、滴下量に対する流動電位の変化量が大きく変化する点(変曲点)をクニックとする。クニックにおけるカチオンコロイド滴定液の滴下量から、カチオン固形分添加量(V、g)を求めた。

これらの結果から、 V/SiO_2 を求めた。

V：前記クニックにおける前記カチオン滴定液のカチオン固形分添加量(g)

SiO_2 ：滴定に供したシリカ微粒子固形分(g)

[0101] [酸性珪酸液の調製]

珪酸ナトリウム水溶液(シリカ濃度24.06質量%、 Na_2O 濃度7.97質量%)に純水を加えて、珪酸ナトリウム水溶液(シリカ濃度5質量%)を得た。得られた珪酸ナトリウム水溶液18kgを6Lの強酸性陽イオン交換樹脂(SK1BH、三菱化学社製)に、空間速度 $3.0h^{-1}$ で通液させ、18kg(シリカ濃度4.5質量%、pH2.7)を得た。以下の実施例と比較例では、この酸性珪酸液ないしはこの酸性珪酸液と同等の酸性珪酸液を適宜、濃縮または希釈して原料として使用した。

[0102] [実施例1-1]

非加熱状態の調合槽(反応容器、内容積10L)内に、温度25℃の純水4527gを投入し、さらにシリカ微粒子分散液(日揮触媒化成社製カタロイドSI-50、 SiO_2 濃度48.35質量%、 Na_2O 濃度0.49質量%、比表面積換算粒子径26.2nm、液温25℃)413.6gを添加し、希釈シリカ微粒子分散液を得た。

水酸化カリウム水溶液(KOH濃度48.7質量%、東亜合成社製スーパーカリR)を純水でKOH濃度4.8質量%に希釈し、そのうち水酸化カリ

ウム水溶液 20.83 g を、前記希釈シリカ微粒子分散液に添加し、均一になるまで攪拌し、攪拌後に 95℃ に昇温して 30 分保持し、続いて、酸性珪酸液 (SiO₂ 濃度 4.45 質量%) の 14.198 kg と、水酸化カリウム水溶液 (KOH 濃度 1.0 質量%) の 1.475 kg をそれぞれ 18 時間かけて添加した。

ここで、酸性珪酸液 (SiO₂ 濃度 4.45 質量%、pH 2.7) の添加速度は、添加開始から 9 時間経過までは 14.40 g/分、9 時間経過から 18 時間経過までは 11.90 g/分とした。

また、水酸化カリウム水溶液 (KOH 濃度 1.0 質量%) の添加速度は、添加開始から 9 時間経過までは 1.54 g/分とし、9 時間経過から 18 時間経過までは 1.19 g/分とした。

なお、酸性珪酸液の添加および水酸化カリウム水溶液の添加と同時に調合槽内より反応液の一部 (以下、「抜き出し液」ともいう) を 15.04 kg 抜き出した。ここで、抜き出し液の抜き出し速度は、抜き出し開始から 9 時間経過までは 15.93 g/分として、9 時間経過から 18 時間経過までは 11.92 g/分とした。

酸性珪酸液の添加および水酸化カリウム水溶液の添加、並びに、抜き出し液の抜き出し終了後、調合槽内には 5.59 kg の反応液が残っており、この溶液は 95℃ で 1 時間保持し、室温まで冷却した。

なお、反応中の酸性珪酸液シリカ dry と抜き出し液のシリカ dry 比 (酸性珪酸液シリカ dry / 抜き出し液のシリカ dry) は表 1 に示した。なお、本願明細書においては、シリカ固形分 (質量) を「シリカ dry」とも表記する。

調合槽に残った反応液と、抜き出し液を均一になるまで混合した。得られた混合液は pH 10.2、比表面積換算粒子径 45.5 nm、SiO₂ 濃度 4.03 質量%であった。この混合液を、旭化成社製限外濾過膜 SIP-1013 を用いて SiO₂ 濃度が 12.0 質量%になるまで濃縮して、研磨用シリカ微粒子分散液を得た。

そして、得られた研磨用シリカ微粒子分散液は、上述の方法で各種評価を行ったところ、評価結果は表2に示すとおりであった。

なお、実施例1での研磨用シリカ微粒子分散液の調製における各条件を、表1に示す。

[0103] [実施例1-2および1-3]

調製における各条件を表1に示すとおりに変更した以外は、実施例1-1と同様にして、研磨用シリカ微粒子分散液を得た。

そして、得られた研磨用シリカ微粒子分散液は実施例1-1と同様に評価を行った。得られた結果を表2に示す。

[0104] [比較例1-1]

内容積10Lの調合槽内に、温度95℃の純水4522gを添加し、さらにシリカ微粒子分散液（日揮触媒化成社製カタロイドS1-50、SiO₂濃度48.35質量%、Na₂O濃度0.49質量%、比表面積換算粒子径26.2nm、液温25℃）461.2gを添加した。48.6質量%のNaOH（日揮触媒化成社製水酸化ナトリウム）を純水で4.8質量%に希釈した溶液16.56gを添加し、均一になるまで攪拌し、30分保持した。

その後、SiO₂濃度4.55質量%の酸性珪酸液21.520kgと0.25質量%のNaOH水溶液7.121kgと、シリカ微粒子分散液（日揮触媒化成社製カタロイドS1-50）を純水でSiO₂濃度12%に希釈した溶液3.519kgを48時間かけて添加した。この際、酸性珪酸液の添加速度は、7.47g/分、0.25質量%のNaOH水溶液の添加速度は、2.47g/分、シリカ微粒子分散液の添加速度は1.22g/分とした。さらに、添加と同時に調合槽内より調合液を32.47kg抜き出した。この際、抜き出し速度は11.27g/分とした。添加および抜き出し終了後、調合槽内には4.49kgの調合液が残っており、この溶液を室温まで冷却した。なお、調合中の酸性珪酸液シリカdryと抜き出し液のシリカdry比（酸性珪酸液シリカdry/抜き出し液のシリカdry）は0.69とした。

調合槽に残った反応液と抜き出した反応液を均一になるまで混合した。得られた混合液はpH10.3、比表面積換算粒子径33.3nm、SiO₂濃度4.36質量%であった。この混合液を、旭化成社製限外濾過膜SIP-1013を用いてSiO₂濃度が12.0質量%になるまで濃縮して、シリカ微粒子分散液を得た。

そして、得られたシリカ微粒子分散液は実施例1と同様に評価を行った。その結果を表2に示す。

なお、比較例1-1でのシリカ微粒子分散液の調製における各条件を、表1に示す。

[0105] [比較例1-2]

日揮触媒化成(株)製カタロイドS1-45P(シリカ微粒子分散液)について、実施例1と同様に評価を行った。得られた結果を表2に示す。

[0106]

[表1]

	単位	実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	比較例 1-1	
工程 1	純水 (添加量)	g	4,527	4,477	2,939	4,522
	シリカ微粒子分散液 (添加量)	g	413.6	413.6	206.8	461.2
	・ SiO ₂ 濃度	質量%	48.35	48.35	48.35	48.35
	・ Na ₂ O濃度	質量%	0.49	0.49	0.49	0.49
	・ 比表面積換算粒子径	nm	26.2	26.2	26.2	26.2
	水酸化アルカリ水溶液 (添加量)	g	20.83	20.83	10.42	16.56
	・ 水酸化アルカリ濃度	質量%	4.8	4.8	4.8	4.8
工程 2	保持温度	°C	95	95	95	95
	保持時間	分	30	30	30	30
	酸性珪酸液 (総添加量)	Kg	14.198	14.040	6.975	21.520
	・ SiO ₂ 濃度	質量%	4.45	4.50	4.50	4.55
	・ 添加所要時間	hrs.	18	18	18	48
	・ 添加速度(開始~5時間経過まで)	g/分	14.40	14.87	8.91	7.47
	・ 添加速度(5時間経過~9時間経過まで)	g/分	14.40	14.87	7.03	7.47
	・ 添加速度(9時間経過~18時間経過まで)	g/分	11.90	11.13	4.84	7.47
	・ 添加速度(18時間経過~48時間経過まで)	g/分				7.47
	水酸化アルカリ水溶液 (総添加量)	Kg	1.475	1.475	2.901	7.121
	・ 水酸化アルカリ濃度	質量%	1	1	0.25	0.25
	・ 添加所要時間	hrs.	18	18	18	48
	・ 添加速度(開始~5時間経過まで)	g/分	1.54	1.56	3.70	2.47
	・ 添加速度(5時間経過~9時間経過まで)	g/分	1.54	1.56	2.93	2.47
	・ 添加速度(9時間経過~18時間経過まで)	g/分	1.19	1.18	2.02	2.47
	・ 添加速度(18時間経過~48時間経過まで)	g/分				2.47
	シリカ微粒子分散液 (総添加量)	Kg				3.519
	・ SiO ₂ 濃度	質量%				72.00
	・ Na ₂ O濃度	質量%				0.12
	・ 比表面積換算粒子径	nm				26.2
	・ 添加所要時間	hrs.				48
	・ 添加速度(開始~5時間経過まで)	g/分				1.22
	・ 添加速度(5時間経過~9時間経過まで)	g/分				1.22
	・ 添加速度(9時間経過~18時間経過まで)	g/分				1.22
	・ 添加速度(18時間経過~48時間経過まで)	g/分				1.22
	抜き出し液 (総拔出量)	Kg	15.04	18.62	9.92	32.47
	・ 抜き出し所要時間	hrs.	18	18	18	48
	・ 抜き出し速度(開始~5時間経過まで)	g/分	15.93	19.69	12.70	11.27
	・ 抜き出し速度(5時間経過~9時間経過まで)	g/分	15.93	19.69	9.99	11.27
	・ 抜き出し速度(9時間経過~18時間経過まで)	g/分	11.92	14.80	6.87	11.27
	・ 抜き出し速度(18時間経過~48時間経過まで)	g/分				11.27
	・ シリカdryに対する酸性珪酸液のシリカdry添加速度(1段目終了時)	g/分・g	0.0032	0.0049	0.0040	0.0016
・ シリカdryに対する酸性珪酸液のシリカdry添加速度(2段目終了時)	g/分・g	0.0023	0.0061	0.0032		
・ シリカdryに対する酸性珪酸液のシリカdry添加速度(3段目終了時)	g/分・g			0.0022		
工程2の終了時に反応容器に残留した反応液 (残留量)	Kg	5.59	1.54	2.85	4.49	
酸性珪酸液のシリカdry (X) / 抜き出し液のシリカdry (Z)	—	—	—	—	—	
・ X/Zの値(開始~5時間経過まで)	—	1.00	0.83	1.00	0.69	
・ X/Zの値(5時間経過~9時間経過まで)	—	1.00	0.83	1.00	0.69	
・ X/Zの値(9時間経過~18時間経過まで)	—	1.10	0.83	1.00	0.69	
・ X/Zの値(18時間経過~48時間経過まで)	—				0.69	
熱成温度	°C	95	95	95	—	
熱成時間	Hrs.	1	1	1	—	

[0107]

[表2]

	単位	実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	比較例 1-1	比較例 1-2
粒子群の比表面積換算粒径	n m	45.5	43.3	44.7	33.3	47.6
粒子群の平均粒径 (画像解析法)	—	0.92	0.92	0.92	0.90	0.91
重量換算粒径分布 累積10%粒径 (D10)	n m	39	36	35	33	52
重量換算粒径分布 累積50%粒径 (D50)	n m	68	67	66	48	58
重量換算粒径分布 累積90%粒径 (D90)	n m	95	130	104	79	70
重量換算粒径分布 (D90 - D10) / D50	—	0.87	1.57	1.00	0.97	0.30
重量換算粒径分布 大粒径側の分布ピーク	有・無	有り	有り	有り	無し	無し
重量換算粒径分布 大粒径側のピーク位置 (粒径)	n m	89	85	82	27	37
異形率 (画像解析法)	個数%	7.6	3.3	2.7	1.7	1.7
粒径/粒子個数からなる粒径分布 粒径分布面積のCV値	%	35.2	60.7	26.6	70.7	81.2
流動電位測定における当量点のPCl/SiO ₂ dry比	—	1.5	1.4	1.6	1.3	1.7
シリカ微粒子分散液のシリカdry濃度	質量%	12.0	12.0	12.0	12.0	40.5
研磨速度(SiO ₂ 液)	nm/min	17	16	15	7	10
研磨速度(アルミハードディスク)	nm/min	66	71	67	64	38
スクラッチ(アルミハードディスク)	本	15	11	22	46	13

[0108] [実施例 2 - 1]

内容積 10 L の調合槽内に、純水 304.66 g を添加し、さらに、水酸化カリウム水溶液 (KOH 濃度 48.7 質量% の KOH (東亜合成社製スーパーカリ R)) 6.72 g を添加した。酸性珪酸液 (SiO₂ 濃度 4.55 質量%) 160.88 g を添加し、均一になるまで攪拌し、攪拌後に 98°C に昇温して 30 分保持した。

その後、酸性珪酸液 (SiO₂ 濃度 4.55 質量%) 2.918 kg を 11 時間かけて添加した。この際、酸性珪酸液の添加速度は、4.42 g/分とした。添加終了後に、純水 351.27 g を添加して温度を 98°C に保った。そして、次に、酸性珪酸液 (SiO₂ 濃度 4.55 質量%) 14.338 kg と水酸化カリウム水溶液 (KOH 濃度 0.5 質量%) 3.046 kg を 24 時間かけて添加した。さらに、酸性珪酸液の添加および水酸化カリウム水溶液の添加と同時に調合槽より、反応液を総抜出量で 17.24 kg を抜き出した。この際の経過時間帯毎の酸性珪酸液添加速度、0.5 質量% 水酸化カリウム水溶液添加速度および抜き出し速度は、表 3 に示した。また、経過時間帯毎のシリカ dry に対する酸性珪酸液のシリカ dry 添加速度を表 3 に記した。添加および抜き出し終了後、調合槽内には 3.50 kg の反応液が残っており、この溶液は 98°C で 1 時間保持し、室温まで冷却した。

なお、調合中、経過時間帯毎の酸性珪酸液シリカ dry と抜き出し液のシリカ dry 比 (酸性珪酸液シリカ dry / 抜き出し液のシリカ dry) は、

表3に示した。

調合槽に残った反応液と、抜き出した反応液を均一になるまで混合した。得られた混合液はpH10.1、比表面積換算粒子径36.9nm、SiO₂濃度3.75質量%であった。この混合液を、旭化成社製限外濾過膜SIP-1013を用いて、SiO₂濃度が12.0濃度%になるまで濃縮して、研磨用シリカ微粒子分散液を得た。

そして、得られた研磨用シリカ微粒子分散液は、上述の方法で各種評価を行ったところ、評価結果は表4に示すとおりであった。

[0109] [実施例2-2および2-3]

調製における各条件を表3に示すとおりに変更した以外は、実施例2-1と同様にして、研磨用シリカ微粒子分散液を得た。

そして、得られた研磨用シリカ微粒子分散液は実施例2-1と同様に評価を行った。得られた結果を表4に示す。

[0110] [比較例2-1]

比較例1-1と同様にして、研磨用シリカ微粒子分散液を得た。

そして、得られた研磨用シリカ微粒子分散液は実施例2-1と同様に評価を行った。得られた結果を表4に示す。

[0111] [比較例2-2]

日揮触媒化成(株)製カタロイドSI-45P(シリカ微粒子分散液)について、実施例2-1と同様に評価を行った。得られた結果を表4に示す。

[0112]

[表3]

	単位	実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	
工程 1	純水 (添加量)	g	304.66	315.9	440.12
	酸性珪酸液 (添加量)	g	160.88	166.81	234.74
	・ SiO ₂ 濃度	質量%	4.55	4.55	4.55
	水酸化アルカリ水溶液 (添加量)	g	6.72	6.97	9.81
	・ 水酸化アルカリ濃度	質量%	48.7	48.7	48.7
	・ 水酸化アルカリの種類		水酸化カリウム	水酸化カリウム	水酸化カリウム
工程 2	保持温度	°C	98	98	98
	保持時間	分	30	30	30
	酸性珪酸液 (添加量)	Kg	2.818	3.026	4.258
	・ SiO ₂ 濃度	質量%	4.55	4.55	4.55
	・ 添加所要時間	hrs.	11	11	11
	・ 添加速度	g/分	4.42	4.58	6.45
	・ 純水添加	g	351.27	1,375.53	
工程 3	保持温度	°C	98	98	98
	酸性珪酸液 (総添加量)	Kg	14.338	11.493	20.925
	・ SiO ₂ 濃度	質量%	4.55	4.55	4.55
	・ 添加所要時間	hrs.	24	28	18
	・ 添加速度(開始~4時間経過まで)	g/分	16.37	14.27	23.91
	・ 添加速度(4時間経過~8時間経過まで)	g/分	12.28	10.07	23.91
	・ 添加速度(8時間経過~12時間経過まで)	g/分	10.00	7.44	15.75
	・ 添加速度(12時間経過~16時間経過まで)	g/分	8.23	5.35	15.75
	・ 添加速度(16時間経過~18時間経過まで)	g/分	6.68	4.29	15.75
	・ 添加速度(18時間経過~20時間経過まで)	g/分	6.68	4.29	
	・ 添加速度(20時間経過~24時間経過まで)	g/分	6.19	3.50	
	・ 添加速度(24時間経過~28時間経過まで)	g/分		2.97	
	・ シリカdryに対する酸性珪酸液のシリカdry添加速度(1日目終了時)	g/分・g	0.0053	0.0048	0.0035
	・ シリカdryに対する酸性珪酸液のシリカdry添加速度(2日目終了時)	g/分・g	0.0040	0.0036	0.0018
	・ シリカdryに対する酸性珪酸液のシリカdry添加速度(3日目終了時)	g/分・g	0.0032	0.0028	
	・ シリカdryに対する酸性珪酸液のシリカdry添加速度(4日目終了時)	g/分・g	0.0026	0.0021	
	・ シリカdryに対する酸性珪酸液のシリカdry添加速度(5日目終了時)	g/分・g	0.0021	0.0017	
	・ シリカdryに対する酸性珪酸液のシリカdry添加速度(6日目終了時)	g/分・g	0.0019	0.0015	
	・ シリカdryに対する酸性珪酸液のシリカdry添加速度(7日目終了時)	g/分・g		0.0013	
	水酸化アルカリ水溶液 (総添加量)	Kg	3.046	6.109	7.083
	・ 水酸化アルカリ濃度	質量%	0.5	0.2	1.07
	・ 添加所要時間	hrs.	24	28	18
	・ 添加速度(開始~4時間経過まで)	g/分	3.78	7.67	2.37
	・ 添加速度(4時間経過~8時間経過まで)	g/分	2.61	5.36	2.37
	・ 添加速度(8時間経過~12時間経過まで)	g/分	2.12	3.96	1.57
	・ 添加速度(12時間経過~16時間経過まで)	g/分	1.75	2.84	1.57
	・ 添加速度(16時間経過~18時間経過まで)	g/分	1.73	2.25	1.57
・ 添加速度(18時間経過~20時間経過まで)	g/分	1.73	2.25		
・ 添加速度(20時間経過~24時間経過まで)	g/分	1.31	1.85		
・ 添加速度(24時間経過~28時間経過まで)	g/分		1.56		
抜き出し液 (総抜き量)	Kg	17.24	19.01	17.89	
・ 抜き出し所要時間	hrs.	24	28	18	
・ 抜き出し速度(開始~4時間経過まで)	g/分	19.78	23.73	20.32	
・ 抜き出し速度(4時間経過~8時間経過まで)	g/分	14.80	16.72	20.32	
・ 抜き出し速度(8時間経過~12時間経過まで)	g/分	12.02	12.31	13.56	
・ 抜き出し速度(12時間経過~16時間経過まで)	g/分	9.86	8.82	13.56	
・ 抜き出し速度(16時間経過~18時間経過まで)	g/分	8.00	7.04	13.56	
・ 抜き出し速度(18時間経過~20時間経過まで)	g/分	8.00	7.04		
・ 抜き出し速度(20時間経過~24時間経過まで)	g/分	7.39	5.74		
・ 抜き出し速度(24時間経過~28時間経過まで)	g/分		4.84		
酸性珪酸液のシリカdry (X) / 抜き出し液のシリカdry (Z)		—	—	—	
・ X/Zの値(開始~4時間経過まで)		1.00	0.92	1.29	
・ X/Zの値(4時間経過~8時間経過まで)		1.01	0.92	1.29	
・ X/Zの値(8時間経過~12時間経過まで)		1.01	0.93	1.28	
・ X/Zの値(12時間経過~16時間経過まで)		1.01	0.93	1.28	
・ X/Zの値(16時間経過~18時間経過まで)		1.01	0.93	1.28	
・ X/Zの値(18時間経過~20時間経過まで)		1.01	0.93		
・ X/Zの値(20時間経過~24時間経過まで)		1.02	0.93		
・ X/Zの値(24時間経過~28時間経過まで)			0.94		
工程 3 の終了時の反応容器に残留した反応液 (残留量)	Kg	3.50	3.22	9.97	
熱成温度	°C	98	98	98	
熱成時間	hrs.	1	1	1	
工程 4 終了後		10.1	10.0	10.2	

[0113] 表3において、「シリカdryに対する酸性珪酸液のシリカdry添加速度（1段目終了時）」とあるのは、工程3bの処理Aにおいて、工程3b液を満たした反応容器中の溶液に含まれるシリカ粒子（シリカdry）の質量 [g] 当たり、毎分添加される酸性珪酸液中のシリカdry質量 [g] を意味する。

ここで「1段目終了時」とは、酸性珪酸液の添加速度を複数回変化させる場合、1回目の添加終了時を意味しており、実施例2-1では、1回目が4時間目、2回目は8時間目、3回目は12時間目を示し、以降同様である。

[0114] [表4]

	単位	実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	比較例 2-1	比較例 2-2
粒子群の比表面積換算粒子径	nm	36.9	34.5	33.9	33.3	42.6
粒子群の平均真球変（画像解析法）	—	0.93	0.91	0.91	0.90	0.91
質量換算粒子径分布 累積10%粒子径 (D10)	nm	26.5	26.4	33.0	33	52
質量換算粒子径分布 累積50%粒子径 (D50)	nm	34.8	49.7	63.2	48	58
質量換算粒子径分布 累積90%粒子径 (D90)	nm	105	99	82	79	70
質量換算粒子径分布 (D90-D10) / D50	—	1.43	1.45	0.78	0.97	0.30
質量換算粒子径分布 大粒子径側の分布ピーク	有・無	有り	有り	有り	無し	無し
質量換算粒子径分布 大粒子径側のピーク位置 (粒子径)	nm	86	89	69	27	37
異形粒子率 (画像解析法)	個数%	2.3	2.4	2.7	1.2	1.7
粒子径/粒子個数からなる粒子径分布 粒子径分布面積のCV値	%	36.1	41.4	33.0	70.7	81.2
流動電位測定における当量点のPEI/SiO ₂ cry比	—	1.7	1.9	1.8	1.3	1.7
シリカ微粒子分散液のシリカdry濃度	質量%	12.0	12.0	12.0	12.0	40.5
研磨速度(SiO ₂ 膜)	nm/min	16	18	18	7	10
刮離速度(7μmカーブディスク)	nm/min	80	54	80	64	38
スクラッチ(7μmカーブディスク)	本	2	8	6	46	13

[0115] [実施例3-1～3-6]

実施例3-1～実施例3-6を以下に示す。また、各例の調製における各条件を表5に示す。なお、得られた研磨用シリカ微粒子分散液は実施例1-1と同様に評価を行った。得られた結果を表6に示す。

[0116] (実施例3-1)

内容積10Lの調合槽内に、純水4408gを添加し、さらにシリカ微粒子分散液（日揮触媒化成社製カタロイドSI-50、SiO₂濃度48.43質量%、Na₂O濃度0.48質量%、比表面積換算粒子径25.5nm）309.7gを添加した。水酸化カリウム水溶液（濃度48.7質量%、東亜合成社製スーパーカリR）を純水で濃度4.8質量%に希釈した溶液16.88gを添加し、均一になるまで攪拌し、攪拌後に98℃に昇温して30分

保持した。

その後、酸性珪酸液（ SiO_2 濃度4.50質量%）10.462kgと、水酸化カリウム水溶液（濃度0.25質量%）4.385kgを22時間かけて添加した。さらに、添加と同時に調合槽内より調合液を14.66kg抜き出した。この際の酸性珪酸液の添加速度、水酸化カリウム水溶液（濃度0.25質量%）の添加速度および抜き出し速度は、表5に示した。添加および抜き出し終了後、調合槽内には4.55kgの調合液が残っており、この溶液は98℃で1時間保持し、室温まで冷却した。なお、調合中の酸性珪酸液シリカdryと抜き出し液のシリカdry比（酸性珪酸液シリカdry／抜き出し液のシリカdry）は表5に示した。

調合槽に残った調合液と抜き出した調合液を均一になるまで混合した。得られた混合液はpH10.2、比表面積換算粒子径44.0nm、 SiO_2 濃度3.17質量%であった。この混合液を、旭化成社製限外濾過膜SIP-1013を用いて SiO_2 濃度が12.0質量%になるまで濃縮した。

[0117]（実施例3-2）

内容積10Lの調合槽内に、純水4381gを添加し、さらにシリカ微粒子分散液（日揮触媒化成社製カタロイドSI-50、 SiO_2 濃度48.43質量%、 Na_2O 濃度0.48質量%、比表面積換算粒子径25.5nm）309.7gを添加した。水酸化カリウム水溶液（濃度48.7質量%、東亜合成社製スーパーカリR）を純水で濃度4.8質量%に希釈した溶液41.20gを添加し、均一になるまで攪拌し、攪拌後に98℃に昇温して30分保持した。

その後、酸性珪酸液（ SiO_2 濃度4.50質量%）10.462kgと水酸化カリウム水溶液（濃度0.33質量%）4.315kgを22時間かけて添加した。さらに、添加と同時に調合槽内より調合液を14.48kg抜き出した。この際の酸性珪酸液の添加速度、水酸化カリウム水溶液（濃度0.33質量%）の添加速度および抜き出し速度は、表5に示した。添加および抜き出し終了後、調合槽内には4.68kgの調合液が残っており、この

溶液は98℃で1時間保持し、室温まで冷却した。なお、調合中の酸性珪酸液シリカdryと抜き出し液のシリカdry比（酸性珪酸液シリカdry／抜き出し液のシリカdry）は表5に示した。

調合槽に残った調合液と抜き出した調合液を均一になるまで混合した。得られた混合液はpH10.3、比表面積換算粒子径47.8nm、SiO₂濃度3.17質量%であった。この混合液を、旭化成社製限外濾過膜SIP-1013を用いてSiO₂濃度が12.0質量%になるまで濃縮した。

[0118]（実施例3-3）

内容積10Lの調合槽内に、純水4371gを添加し、さらにシリカ微粒子分散液（日揮触媒化成社製カタロイドSI-50、SiO₂濃度48.43質量%、Na₂O濃度0.48質量%、比表面積換算粒子径25.5nm）309.7gを添加した。水酸化カリウム水溶液（濃度48.7質量%、東亜合成社製スーパーカリR）を純水で4.8質量%に希釈した溶液16.88gを添加し、均一になるまで攪拌し、攪拌後に98℃に昇温して30分保持した。

その後、酸性珪酸液（SiO₂濃度4.50質量%）10.347kgと水酸化カリウム水溶液（濃度0.25質量%）4.391kgを29時間かけて添加した。さらに、添加と同時に調合槽内より調合液を14.52kg抜き出した。この際の酸性珪酸液の添加速度、水酸化カリウム水溶液（濃度0.25質量%）の添加速度および抜き出し速度は、表5に示した。添加および抜き出し終了後、調合槽内には4.54kgの調合液が残っており、この溶液は98℃で1時間保持し、室温まで冷却した。なお、調合中の酸性珪酸液シリカdryと抜き出し液のシリカdry比（酸性珪酸液シリカdry／抜き出し液のシリカdry）は表5に示した。

調合槽に残った調合液と抜き出した調合液を均一になるまで混合した。得られた混合液はpH10.1、比表面積換算粒子径45.5nm、SiO₂濃度3.19質量%であった。この混合液を、旭化成社製限外濾過膜SIP-1013を用いてSiO₂濃度が12.0質量%になるまで濃縮した。

[0119] (実施例3-4)

内容積10Lの調合槽内に、純水4381gを添加し、さらにシリカ微粒子分散液（日揮触媒化成社製カタロイドS I - 50、S i O₂濃度48.43質量%、N a₂O濃度0.48質量%、比表面積換算粒子径25.5nm）309.7gを添加した。水酸化カリウム水溶液（濃度48.7質量%、東亜合成社製スーパーカリR）を純水で濃度4.8質量%に希釈した溶液41.20gを添加し、均一になるまで攪拌し、攪拌後に98℃に昇温して30分保持した。

その後、酸性珪酸液（S i O₂濃度4.50質量%）10.462kgと水酸化カリウム水溶液（濃度0.33質量%）4.390kgを29時間かけて添加した。さらに、添加と同時に調合槽内より調合液を14.81kg抜き出した。この際の酸性珪酸液の添加速度、水酸化カリウム水溶液（濃度0.33質量%）の添加速度および抜き出し速度は、表5に示した。添加および抜き出し終了後、調合槽内には4.49kgの調合液が残っており、この溶液は98℃で1時間保持し、室温まで冷却した。なお、調合中の酸性珪酸液シリカdryと抜き出し液のシリカdry比（酸性珪酸液シリカdry / 抜き出し液のシリカdry）は表5に示した。

調合槽に残った調合液と抜き出した調合液を均一になるまで混合した。得られた混合液はpH10.3、比表面積換算粒子径47.0nm、S i O₂濃度3.17質量%であった。この混合液を、旭化成社製限外濾過膜S I P - 1013を用いてS i O₂濃度が12.0質量%になるまで濃縮した。

[0120] (実施例3-5)

内容積200Lの調合槽内に、純水47.12kgを添加し、さらにシリカ微粒子分散液（日揮触媒化成社製カタロイドS I - 50、S i O₂濃度48.39質量%、N a₂O濃度0.47質量%、比表面積換算粒子径26.2nm）4350gを添加した。水酸化カリウム水溶液（濃度48.7質量%、東亜合成社製スーパーカリR）を純水で4.8質量%に希釈した溶液219.22gを添加し、均一になるまで攪拌し、攪拌後に95℃に昇温して30

分保持した。

その後、酸性珪酸液（ SiO_2 濃度4.50質量%）147.75kgと水酸化カリウム水溶液（濃度1.0質量%）15.5kgを18時間かけて添加した。さらに、添加と同時に調合槽内より調合液を165.05kg抜き出した。この際の酸性珪酸液の添加速度、水酸化カリウム水溶液（濃度1.0質量%）の添加速度および抜き出し速度は、表5に示した。添加および抜き出し終了後、調合槽内には48.95kgの調合液が残っており、この溶液は95℃で1時間保持し、室温まで冷却した。なお、調合中の酸性珪酸液シリカdryと抜き出し液のシリカdry比（酸性珪酸液シリカdry／抜き出し液のシリカdry）は表5に示した。

調合槽に残った調合液と抜き出した調合液を均一になるまで混合した。得られた混合液はpH10.3、比表面積換算粒子径44.7nm、 SiO_2 濃度4.07質量%であった。この混合液を、旭化成社製限外濾過膜SIP-2013を用いて SiO_2 濃度が12.0質量%になるまで濃縮した。

[0121]（実施例3-6）

内容積10Lの調合槽内に、純水3494gを添加し、さらにシリカ微粒子分散液（日揮触媒化成社製カタロイドSI-50、 SiO_2 濃度48.39質量%、 Na_2O 濃度0.47質量%、比表面積換算粒子径26.2nm）289.3gを添加した。水酸化カリウム水溶液（濃度48.7質量%、東亜合成社製スーパーカリR）を純水で4.8質量%に希釈した溶液16.81gを添加し、均一になるまで攪拌し、攪拌後に98℃に昇温して30分保持した。

その後、酸性珪酸液（ SiO_2 濃度4.50質量%）15.193kgと水酸化カリウム水溶液（濃度0.5質量%）3.157kgを22時間かけて添加した。さらに、添加と同時に調合槽内より調合液を18.21kg抜き出した。この際の酸性珪酸液の添加速度、水酸化カリウム水溶液（濃度0.5質量%）の添加速度および抜き出し速度は、表5に示した。添加および抜き出し終了後、調合槽内には3.66kgの調合液が残っており、この溶液

は98℃で1時間保持し、室温まで冷却した。なお、調合中の酸性珪酸液シリカdryと抜き出し液のシリカdry比（酸性珪酸液シリカdry／抜き出し液のシリカdry）は表5に示した。

調合槽に残った調合液と抜き出した調合液を均一になるまで混合した。得られた混合液はpH10.1、比表面積換算粒子径49.6nm、SiO₂濃度3.68質量%であった。この混合液を、旭化成社製限外濾過膜SIP-1013を用いてSiO₂濃度が12.0質量%になるまで濃縮した。

[0122] [表5]

		単位	実施例 3-1	実施例 3-2	実施例 3-3	実施例 3-4	実施例 3-5	実施例 3-6	
工 程 1	純水（添加量）	g	4,408	4,381	4,371	4,381	4,712	3,494	
	シリカ微粒子分散液（添加量）	g	300.7	300.7	300.7	300.7	4,350.0	280.3	
	・SiO ₂ 濃度	質量%	48.43	48.43	48.43	48.43	48.39	48.35	
	・Na ₂ O濃度	質量%	0.48	0.48	0.48	0.48	0.47	0.49	
	・比表面積換算粒子径	nm	25.5	25.5	25.5	25.5	25.2	26.2	
	水酸化アルカリ水溶液（添加量）	g	15.88	41.20	16.88	41.20	213.22	16.81	
	・水酸化アルカリ濃度	質量%	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	
工 程 2	保持温度	℃	98	98	98	98	95	98	
	保持時間	分	30	30	30	30	30	30	
	酸性珪酸液（総添加量）	Kg	10.462	10.462	10.347	10.462	147.750	15.153	
	・SiO ₂ 濃度	質量%	4.50	4.50	4.55	4.50	4.50	4.45	
	・添加時間	一段目	hrs.	0~6	0~6	0~5	0~5	0~5	0~9
		二段目	hrs.	6~11	6~11	5~11	5~11	9~18	9~22
		三段目	hrs.	11~22	11~22	11~29	11~29		
	・添加速度	一段目	g/分	11.13	11.1	13.16	13.44	155.39	20.23
		二段目	g/分	8.46	8.45	6.86	7.11	13.22	5.47
		三段目	g/分	5.94	5.96	3.5	3.58		
	水酸化アルカリ水溶液（総添加量）	Kg	4.385	4.315	4.391	4.390	15.501	3.157	
	・水酸化アルカリ濃度	質量%	0.25	0.33	0.25	0.33	1.00	0.50	
	・添加速度	一段目	g/分	4.69	4.52	5.63	5.6	16.43	4.19
		二段目	g/分	3.56	3.45	2.96	2.94	12.27	1.15
		三段目	g/分	2.47	2.43	1.52	1.53		
	抜き出し液（総抜き出し量）	Kg	14.56	14.48	14.52	14.81	165.05	18.21	
	・抜き出し速度	一段目	g/分	15.53	15.44	18.56	18.93	174.99	17.37
二段目		g/分	11.84	11.7	9.77	9.97	130.65	11.31	
三段目		g/分	8.31	8.2	5.03	5.13			
工程2の終了時に反応槽に残った反応液（残留量）	Kg	4.55	4.68	4.54	4.45	48.06	3.56		
酸性珪酸液のシリカdry（X）/抜き出し液のシリカdry（Z）	—	—	—	—	—	—	—		
・X/Zの値	一段目	—	1.01	1.02	1.01	1.01	0.98	1.41	
	二段目	—	1.01	1.03	1.02	1.01	1.00	0.58	
	三段目	—	1.01	1.03	1.02	0.99			
蒸気温度	℃	98	98	98	98	95	98		
運転時間	Hrs.	1	1	1	1	1	1		

[0123]

[表6]

	単位	実施例 3-1	実施例 3-2	実施例 3-3	実施例 3-4	実施例 3-5	実施例 3-6
粒子群の比表面積換算粒子径	nm	44.0	47.8	45.5	47.0	44.7	49.6
粒子群の平均真球度(画像解析法)		0.90	0.91	0.91	0.92	0.91	0.92
重量換算粒子径分布 累積10%粒子径 (D10)	nm	36	39	37	37	36	42
重量換算粒子径分布 累積50%粒子径 (D50)	nm	65	70	66	67	65	78
重量換算粒子径分布 累積90%粒子径 (D90)	nm	101	102	102	102	99	105
重量換算粒子径分布 (D90-D10)/D50	-	1.00	0.90	0.99	0.97	0.98	0.80
重量換算粒子径分布 第粒子径側の分布ピーク	有・無	有り	有り	有り	有り	有り	有り
重量換算粒子径分布 大粒子径側のピーク位置(粒子径)	nm	83	80	82	82	81	83
異形粒子率(画像解析法)	個数%	1.0	2.8	1.9	2.8	1.8	0.8
粒子径/粒子個数からなる粒子径分布 粒子径分布面積のCV値	%	24.4	32.1	28.1	29.9	25.6	28.5
流動電位測定における当量点のPFI/SiO ₂ dry比	-	1.6	1.5	1.3	1.8	1.1	1.5
シリカ粒子分散液のシリカdry濃度	質量%	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
研磨速度(SiO ₂ 膜)	nm/min	12	12	13	17	12	13
研磨速度(アルミナディスク)	nm/min	69	81	70	68	67	68
スクラッチ(アルミナディスク)	本	9	21	39	25	40	8

請求の範囲

[請求項1] シリカ微粒子を含む粒子群（比表面積換算粒子径が5 nm以上200 nm以下の範囲）であって、下記1）～4）の要件を満たす粒子群が溶媒に分散してなる、研磨用シリカ微粒子分散液。

1）前記粒子群の平均真球度が0.85以上1.00以下の範囲であること。

2）前記粒子群の重量換算粒子径分布において、粒子径の小さい方から積算した累積10%粒子径（ D_{10} ）、累積90%粒子径（ D_{90} ）および累積50%粒子径（ D_{50} ）が、下記数式（F1）を満たすこと。

$$0.5 \leq (D_{90} - D_{10}) / D_{50} \leq 3.0 \dots (F1)$$

3）前記粒子群の重量換算粒子径分布において、大粒子径側に分布ピークを有すること。

4）異形粒子を0.01個数%以上10個数%以下の範囲で含むこと。

[請求項2] 前記粒子群が、さらに下記5）の要件を満たす、請求項1に記載の研磨用シリカ微粒子分散液。

5）前記粒子群の粒子径／粒子個数からなる粒子径分布において、粒子径の小さい側から積算した累積1%粒子径（ D_1 ）から累積99%粒子径（ D_{99} ）までの範囲の粒子径範囲を6等分し、それぞれ粒子径範囲をS1、S2、S3、S4、S5、およびS6としたとき、各粒子径範囲に対応する粒子径分布面積のCV値が20.0%以上70.0%以下の範囲であること。

[請求項3] 前記研磨用シリカ微粒子分散液の流動電位測定（滴定試薬としてカチオン性高分子ポリエチレンイミン〔重量平均分子量600〕を使用）において、当量点におけるシリカの質量に対するポリエチレンイミンの質量比が1.0以上1.9以下の範囲にある、請求項1または請求項2に記載の研磨用シリカ微粒子分散液。

[請求項4] 下記工程 1 a～工程 3 a を含む、研磨用シリカ微粒子分散液の製造方法。

(工程 1 a)

種粒子分散液とアルカリを、非加熱状態を保った反応容器に導入し、調合液を得る工程。

(工程 2 a)

前記工程 1 a に続いて、調合液を均一に攪拌し、続いて 40℃以上 98℃以下に加熱し、同温度範囲で保持し、続いて、次の処理 A および処理 B を同時に進め、更に反応液を 40℃以上 98℃以下の範囲で 20分以上 120分以下の範囲で熟成する工程。

処理 A：調合液を満たした前記反応容器に酸性珪酸液およびアルカリをそれぞれ連続的または断続的に添加することにより反応液を調製する。

処理 B：反応容器から反応液の一部を連続的または断続的に抽出する。

(工程 3 a)

前記工程 2 a の終了時に反応容器に残留した反応液と、前記工程 2 a の処理 B で抽出した反応液を混合し、研磨用シリカ微粒子分散液を得る工程。

[請求項5] 前記酸性珪酸液の添加時の添加速度 [g/分] (シリカ dry 換算) を X、前記反応液を抜き出す時の抜き出し速度 [g/分] (シリカ dry 換算) を Z としたとき、

反応液の抜き出し速度に対する酸性珪酸液の添加速度の比 (X/Z) の値が 0.2 以上 3.0 以下の範囲である、請求項 4 に記載の研磨用シリカ微粒子分散液の製造方法。

[請求項6] 前記工程 2 a における酸性珪酸液の添加速度 [g/分] を 1 回以上変化させて、n 回目の添加速度を L_n [g/分] とした際に、 $L_{n+1} < L_n$ の関係を満たす、請求項 4 または請求項 5 に記載の研磨用シリ

カ微粒子分散液の製造方法。

[請求項7] 下記工程 1 b～工程 4 b を含む、研磨用シリカ微粒子分散液の製造方法。

(工程 1 b)

酸性珪酸液とアルカリを、非加熱状態を保った反応容器に導入し、第一調合液を得る工程。

(工程 2 b)

前記工程 1 b に続いて、前記第一調合液を均一に攪拌し、続いて 40℃以上 98℃以下に加熱し、同温度範囲で保持し、続いて、同温度範囲を保持したまま酸性珪酸液を連続的または断続的に添加することにより、第二調合液を得る工程。

(工程 3 b)

前記工程 2 b に続いて、次の処理 A および処理 B を同時に進める工程。

処理 A：前記第二調合液を満たした前記反応容器に酸性珪酸液およびアルカリをそれぞれ連続的または断続的に添加し、反応液を調製する。

処理 B：処理 A の反応容器中の反応液の一部を連続的または断続的に抜き出す。

(工程 4 b)

前記工程 3 b の処理 A および処理 B で得られた反応液を 40℃以上 98℃以下の範囲で 20分以上 120分以下の範囲で熟成し、続いて、前記工程 3 b の処理 B で抜き出した反応液を添加して混合して研磨用シリカ微粒子分散液を得る工程。

[請求項8] 前記工程 3 b における酸性珪酸液の添加時の添加速度 [g/分] (シリカ dry 換算) を X、前記反応液を抜き出す時の抜き出し速度 [g/分] (シリカ dry 換算) を Z としたとき、

反応液の抜き出し速度に対する酸性珪酸液の添加速度の比 (X/Z

) の値が 0.2 以上 3.0 以下の範囲である、請求項 7 に記載の研磨用シリカ微粒子分散液の製造方法。

[請求項 9] 前記工程 3 b における酸性珪酸液の添加速度 [g/分] を 1 回以上変化させて、 n 回目の添加速度を L_n [g/分] とした際に、 $L_{n+1} < L_n$ の関係を満たす、請求項 7 または請求項 8 に記載の研磨用シリカ微粒子分散液の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/016468

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C01B 33/141</i> (2006.01)i; <i>B24B 37/00</i> (2012.01)i; <i>C01B 33/143</i> (2006.01)i; <i>C09G 1/02</i> (2006.01)i; <i>C09K 3/14</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/304</i> (2006.01)i FI: C01B33/141; B24B37/00 H; C01B33/143; C09G1/02; C09K3/14 550D; C09K3/14 550Z; H01L21/304 622B; H01L21/304 622D		
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) C01B33/141; B24B37/00; C01B33/143; C09G1/02; C09K3/14; H01L21/304		
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) JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-091197 A (JGC CATALYSTS & CHEMICALS LTD.) 30 April 2009 (2009-04-30)	1-9
A	JP 2010-024119 A (JGC CATALYSTS & CHEMICALS LTD.) 04 February 2010 (2010-02-04)	1-9
A	JP 2012-503586 A (NALCO CO.) 09 February 2012 (2012-02-09)	1-9
A	JP 2021-059490 A (JGC CATALYSTS & CHEMICALS LTD.) 15 April 2021 (2021-04-15)	1-9
<input 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 26 June 2024		Date of mailing of the international search report 09 July 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
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/016468

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2009-091197 A	30 April 2009	(Family: none)	
JP 2010-024119 A	04 February 2010	(Family: none)	
JP 2012-503586 A	09 February 2012	US 2007/0034116 A1 EP 2346784 A1 KR 10-2011-0069025 A CN 102164854 A	
JP 2021-059490 A	15 April 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01B 33/14(2006.01)i; B24B 37/00(2012.01)i; C01B 33/143(2006.01)i; C09G 1/02(2006.01)i; C09K 3/14(2006.01)i; H01L 21/304(2006.01)i FI: C01B33/141; B24B37/00 H; C01B33/143; C09G1/02; C09K3/14 550D; C09K3/14 550Z; H01L21/304 622B; H01L21/304 622D		
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）） C01B33/141; B24B37/00; C01B33/143; C09G1/02; C09K3/14; 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 1971-2024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） JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)		
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	JP 2009-091197 A (日揮触媒化成株式会社) 30.04.2009 (2009-04-30)	1-9
A	JP 2010-024119 A (日揮触媒化成株式会社) 04.02.2010 (2010-02-04)	1-9
A	JP 2012-503586 A (ナルコ カンパニー) 09.02.2012 (2012-02-09)	1-9
A	JP 2021-059490 A (日揮触媒化成株式会社) 15.04.2021 (2021-04-15)	1-9
<input 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、一般的な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 26.06.2024	国際調査報告の発送日 09.07.2024	
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） 宮脇 直也 4G 2662 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

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/JP2024/016468

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2009-091197 A	30.04.2009	(ファミリーなし)	
JP 2010-024119 A	04.02.2010	(ファミリーなし)	
JP 2012-503586 A	09.02.2012	US 2007/0034116 A1 EP 2346784 A1 KR 10-2011-0069025 A CN 102164854 A	
JP 2021-059490 A	15.04.2021	(ファミリーなし)	