

(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
2014年3月27日(27.03.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/045939 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 3/14 (2006.01) *C01F 17/00* (2006.01)
B24D 3/00 (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/074379
- (22) 国際出願日: 2013年9月10日(10.09.2013)
- (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 2012-205797 2012年9月19日(19.09.2012) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 伊藤 奈津紀(ITO, Natsuki); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 前澤 明弘(MAEZAWA, Akihiro); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 高橋 篤(TAKAHASHI, Atsushi); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 溝口 啓介(MIZOGUCHI, Keisuke); 〒1007015 東京都千代

田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).

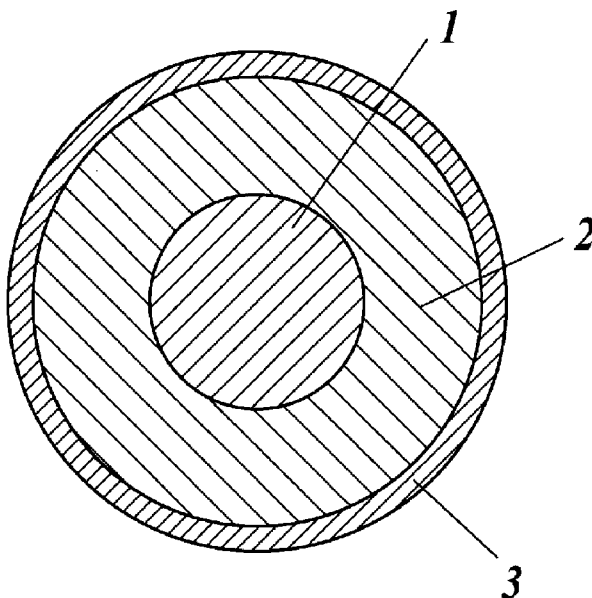
- (74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所(KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番3号 東京宝塚ビル17階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLISHING MATERIAL PARTICLES

(54) 発明の名称: 研磨材粒子の製造方法

FIG.1A



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a method for producing polishing material particles, which efficiently produces polishing material particles having higher durability and higher polishing rate, while suppressing the amount of cerium oxide used therein. A method for producing polishing material particles, which comprises: a core layer formation step (A) wherein a core layer (1) is formed by means of an aqueous solution that contains a salt of a first element; an intermediate layer formation step (B) wherein an intermediate layer (2) is formed by adding an aqueous solution that contains a salt of a second element and a salt of Ce into the reaction solution; a shell layer formation step (C) wherein a shell layer (3) is formed by adding an aqueous solution that contains a salt of Ce into the reaction solution; a solid-liquid separation step (D); and a firing step (E). The addition amount of Ce contained in the aqueous solution to be added last in the shell layer formation step (C) is increased in comparison to the addition amount of the first element contained in the aqueous solution to be added first in the core layer formation step (A) by adjusting the aqueous solutions to be added without reducing the total amount of the first element, the second element and Ce contained in the aqueous solutions and the amount of Ce added per unit time.

(57) 要約:

[続葉有]



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, 添付公開書類:
MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明の課題は、酸化セリウムの使用量を抑制し、より高い耐久性及び研磨速度を示す研磨材粒子を効率的に製造する研磨材粒子の製造方法を提供することである。研磨材粒子の製造方法において、第 1 の元素の塩を含む水溶液によりコア層 1 を形成させるコア層形成工程 A と、反応溶液に第 2 の元素の塩及び Ce の塩を含む水溶液を添加して中間層 2 を形成させる中間層形成工程 B と、反応溶液に Ce の塩を含む水溶液を添加してシェル層 3 を形成させるシェル層形成工程 C と、固液分離工程 D と、焼成工程 E と、を備え、添加される水溶液について、水溶液に含まれる第 1 の元素、第 2 の元素と Ce の合計及び Ce の単位時間当たりの添加量を減少させることなく調整し、コア層形成工程 A において最初に添加される水溶液に含まれる第 1 の元素の添加量よりも、シェル層形成工程 C において最後に添加される水溶液に含まれる Ce の添加量を増加させる。

明 細 書

発明の名称： 研磨材粒子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、研磨材粒子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ガラス光学素子やガラス基板、半導体デバイスを製造工程で精密研磨する研磨材としては、従来、酸化セリウムを主成分とし、これに酸化ランタン、酸化ネオジム、酸化プラセオジムなどが加わった希土類元素の酸化物が使用されている。この他の研磨材としては、ダイヤモンド、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、コロイダルシリカ等が挙げられるが、研磨速度、研磨後の被研磨物の表面粗さの観点から比較したときに、酸化セリウムが有効であることは公知であり、広範囲で用いられている。しかし、酸化セリウムは、世界的に偏在しており、供給が安定するとはいえない。そこで、酸化セリウムの使用量を削減しつつ、高い精度で研磨を行うことができる研磨材の製造方法の確立が求められている。

[0003] 光学ガラス等の製造工程で精密研磨を行うことのできる、高純度の酸化セリウム系研磨材の製造方法としては、精製された硝酸第一セリウム、塩化第一セリウム、硫酸第一セリウム等の水溶液に炭酸、シュウ酸、酢酸等の塩を添加して炭酸第一セリウム、シュウ酸第一セリウム、酢酸第一セリウム等の生成物を沈殿させ、この沈殿物をろ過し、乾燥したのち、焼成して酸化セリウムを得る方法がある。

例えば、特許文献1では、純度が高い研磨材を得る方法として、硝酸セリウム水溶液とアンモニア水溶液とを、アンモニアの当量数がセリウムの当量数以上であり、反応媒体のpHが6より大であるように連続的に同時混合し、得られた沈殿物をろ過、乾燥し、600～1200℃で焼成し、得られた酸化物をジェットミル粉碎する諸工程からなる製造方法が提案されている。

また、非特許文献1では、硝酸セリウム水溶液、硝酸イットリウム水溶液

、尿素を混合した水溶液を加熱攪拌し、粒子径分布の狭い粒子を得る方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭63-27389公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：J. Am. Ceram. Soc. , 71巻、10号、845～853頁（1988年）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1に記載の方法では、反応溶液中に分散させる研磨材粒子の前駆体を粒子成長させる工程において、研磨材粒子の前駆体の粒子径が大きくなると、粒子径の成長速度が抑えられてしまう点についての考慮はされていない。

また、非特許文献1の方法で製造された粒子を焼成し、研磨材としての効果を確認した結果、研磨速度が低かった。研磨速度の低下は、粒子形状と粒子径分布を調整するために、セリウムとセリウム以外の元素（イットリウム）とを一様に混合させているため、粒子表面におけるセリウムの濃度が低いことが原因であると考えられる。

[0007] 本発明の課題は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、酸化セリウムの使用量を抑制し、より高い耐久性及び研磨速度を示す研磨材粒子を効率的に製造することができる研磨材粒子の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するため、請求項1に記載の発明は、
研磨材粒子の製造方法において、

Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、In、Sn、Y、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、

Y b、L u、W、B i、T h及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の第1の元素の塩により調製された水溶液に、当該第1の元素の塩により調整された濃度の異なる水溶液を添加して、当該第1の元素の塩を主成分とする前記研磨材粒子の前駆体のコア層を形成させるコア層形成工程と、

前記コア層が形成された前記第1の元素の塩を分散させる反応溶液に、前記A l、S c、T i、V、C r、M n、F e、C o、N i、C u、Z n、G a、G e、Z r、I n、S n、Y、G d、T b、D y、H o、E r、T m、Y b、L u、W、B i、T h及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の第2の元素の塩並びにC eの塩により調製された水溶液を添加して、前記コア層の外側に前記第2の元素の塩及びC eの塩を含む前記研磨材粒子の前駆体の中間層を形成させる中間層形成工程と、

前記中間層が形成された前記第2の元素及び前記C eの塩を分散させる反応溶液に、C eの塩により調整された水溶液を添加して、前記中間層の外側に当該C eの塩を主成分とする前記研磨材粒子の前駆体のシェル層を形成させるシェル層形成工程と、

前記シェル層形成工程により得られる反応溶液から前記研磨材粒子の前駆体を固液分離する固液分離工程と、

前記固液分離工程で得られた前記研磨材粒子の前駆体を空气中又は酸化性雰囲気中で焼成する焼成工程と、

を備え、

前記コア層形成工程において最初に添加される水溶液から前記シェル層形成工程において最後に添加される水溶液までの水溶液について、前記コア層形成工程において添加される水溶液に含まれる前記第1の元素、前記中間層形成工程において添加される水溶液に含まれる前記第2の元素とC eの合計及び前記シェル層形成工程において添加される水溶液に含まれるC eの単位時間当たりの添加量を減少させることなく調整し、

前記コア層形成工程において最初に添加される水溶液に含まれる前記第1の元素の添加量よりも、前記シェル層形成工程において最後に添加される水

溶液に含まれる前記C eの添加量を増加させることを特徴とする。

[0009] 請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の研磨材粒子の製造方法であって、

前記コア層形成工程、前記中間層形成工程及び前記シェル層形成工程のうち少なくとも一の工程で添加される水溶液について、当該工程内で最初に添加される水溶液に含まれる添加元素の合計の添加量よりも、最後に添加される水溶液に含まれる添加元素の合計の添加量を増加させることを特徴とする。

[0010] 請求項3に記載の発明は、請求項1又は2に記載の研磨材粒子の製造方法であって、

前記コア層形成工程で最後に添加される水溶液に含まれる前記第1の元素の添加量よりも、前記中間層形成工程で最初に添加される水溶液に含まれる前記第2の元素とC eの合計の添加量を増加させることを特徴とする。

[0011] 請求項4に記載の発明は、請求項1又は2に記載の研磨材粒子の製造方法であって、

前記中間層形成工程で最後に添加される水溶液に含まれる前記第2の元素とC eの合計の添加量よりも前記シェル層形成工程で最初に添加される水溶液に含まれるC eの添加量を増加させることを特徴とする。

[0012] 請求項5に記載の発明は、請求項1～4の何れか一項に記載の研磨材粒子の製造方法であって、

前記コア層形成工程、前記中間層形成工程及び前記シェル層形成工程のうち少なくとも一の工程で添加される水溶液に含まれる添加元素の合計の単位時間当たりの添加量を反応時間の経過とともに増加させることを特徴とする。

[0013] 請求項6に記載の発明は、請求項1～5の何れか一項に記載の研磨材粒子の製造方法であって、

前記コア層形成工程で添加される水溶液に含まれる前記第1の元素、前記中間層形成工程で添加される水溶液に含まれる前記第2の元素及びC eの合

計及び前記シェル層形成工程で添加される水溶液に含まれるCeの単位時間当たりの添加量は、水溶液の濃度又は添加速度により調整されることを特徴とする。

[0014] 請求項7に記載の発明は、

研磨材粒子の製造方法において、

Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、In、Sn、Y、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、W、Bi、Th及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の第1の元素の塩により調製された水溶液に、当該第1の元素の塩により調整された濃度の異なる水溶液を添加して、当該第1の元素の塩を主成分とする前記研磨材粒子の前駆体の内層を形成させる内層形成工程と、

前記内層が形成された前記第1の元素の塩を分散させる反応溶液に、前記Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、In、Sn、Y、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、W、Bi、Th及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の第2の元素の塩並びにCeの塩により調製された水溶液を添加して、前記内層の外側に前記第2の元素の塩及びCeの塩を含む前記研磨材粒子の前駆体の外層を形成させる外層形成工程と、

前記外層形成工程により得られる反応溶液から前記研磨材粒子の前駆体を固液分離する固液分離工程と、

前記固液分離工程で得られた前記研磨材粒子の前駆体を空气中又は酸化性雰囲気中で焼成する焼成工程と、

を備え、

前記内層形成工程において最初に添加される水溶液から前記外層形成工程において最後に添加される水溶液までの水溶液について、前記内層形成工程において添加される水溶液に含まれる前記第1の元素、前記外層形成工程において添加される水溶液に含まれる前記第2の元素とCeの合計の単位時間当たりの添加量を減少させることなく調整し、

前記内層形成工程において最初に添加される水溶液に含まれる前記第 1 の元素の添加量よりも、前記外層形成工程において最後に添加される水溶液に含まれる前記第 2 の元素及び前記 C e の合計の添加量を増加させることを特徴とする。

[0015] 請求項 8 に記載の発明は、

研磨材粒子の製造方法において、

A l、S c、T i、V、C r、M n、F e、C o、N i、C u、Z n、G a、G e、Z r、I n、S n、Y、G d、T b、D y、H o、E r、T m、Y b、L u、W、B i、T h 及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも 1 種の元素の塩並びに C e の塩により調製された水溶液に、当該元素の塩及び C e の塩により調整された濃度の異なる水溶液を添加して、前記元素の塩及び C e の塩を含む前記研磨材粒子の前駆体の内層を形成させる内層形成工程と、

前記内層が形成された前記元素及び前記 C e の塩を分散させる反応溶液に、C e の塩により調整された水溶液を添加して、前記内層の外側に当該 C e の塩を主成分とする前記研磨材粒子の前駆体の外層を形成させる外層形成工程と、

前記外層形成工程により得られる反応溶液から前記研磨材粒子の前駆体を固液分離する固液分離工程と、

前記固液分離工程で得られた前記研磨材粒子の前駆体を空气中又は酸化性雰囲気中で焼成する焼成工程と、

を備え、

前記内層形成工程において最初に添加される水溶液から前記外層形成工程において最後に添加される水溶液までの水溶液について、前記内層形成工程において添加される水溶液に含まれる前記元素と C e の合計及び前記外層形成工程において添加される水溶液に含まれる C e の単位時間当たりの添加量を減少させることなく調整し、

前記内層形成工程において最初に添加される水溶液に含まれる前記元素と

C e の合計の添加量よりも、前記外層形成工程において最後に添加される水溶液に含まれる前記C e の添加量を増加させることを特徴とする。

発明の効果

[0016] 本発明により、酸化セリウムの使用量を抑制し、より高い耐久性及び研磨速度を示す研磨材粒子を効率的に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1A]本発明に係る一実施形態である研磨材粒子の構造を示す模式図である。

[図1B]本発明に係る一実施形態である研磨材粒子の構造を示す模式図である。

[図1C]本発明に係る一実施形態である研磨材粒子の構造を示す模式図である。

[図2]本発明に係る一実施形態である研磨材粒子の製造工程の流れを示す模式図である。

[図3A]本発明に係る一実施形態である研磨材粒子の製造工程において添加される水溶液に含まれる添加元素の単位時間当たりの添加量の変化を示す模式図である。

[図3B]本発明に係る一実施形態である研磨材粒子の製造工程において添加される水溶液に含まれる添加元素の単位時間当たりの添加量の変化を示す模式図である。

[図3C]本発明に係る一実施形態である研磨材粒子の製造工程において添加される水溶液に含まれる添加元素の単位時間当たりの添加量の変化を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、既存の研磨材及び本発明に係る研磨材粒子の製造方法について詳細に説明する。

<研磨材>

一般的な研磨材には、ベンガラ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、酸化セリウム、酸化アル

ミニウム、酸化マンガン、酸化ジルコニウム、コロイダルシリカ等の研磨材粒子を水や油に分散させてスラリー状にしたものなどがある。本発明は、半導体デバイスやガラスの研磨加工において、高精度に平坦性を維持しつつ、十分な研磨速度を得るために物理的な作用と化学的な作用の両方で研磨を行う、化学機械研磨（CMP；Chemical Mechanical Polishing）が可能な酸化セリウムを主成分とする研磨材に用いられる新規な研磨材粒子の製造方法であり、以下、詳細に説明する。

[0019] <研磨材粒子の構造>

本発明に係る研磨材粒子として、コア層１と、中間層２と、シェル層３と、を有する３層構造の研磨材粒子が好ましい。具体的には、図１Ａに示すように、３層構造の研磨材粒子は、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、In、Sn、Y、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、W、Bi、Th及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも１種の第１の元素の塩、例えば、酸化イットリウムを主成分とするコア層１と、コア層１の外側に形成されるAl、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、In、Sn、Y、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、W、Bi、Th及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも１種の第２の元素の塩、例えば、酸化イットリウムと、酸化セリウムを含む中間層２と、中間層２の外側に形成される酸化セリウムを主成分とするシェル層３を備えている。ここで、第１の元素及び第２の元素とは、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、In、Sn、Y、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、W、Bi、Th及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも１種の元素であればよく、特に限定するものではないが、以下の説明においては、イットリウム（Y）を用いて説明する。なお、第１の元素及び第２の元素は、同じ元素である場合、研磨材粒子の層構造が連続的に形成される点でより好ましいが、同じ元素に限定するものではない。

[0020] コア層1は、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、In、Sn、Y、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、W、Bi、Th及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の第1の元素の塩、例えば、酸化イットリウムがほぼ100mol%を占め、酸化セリウムをほとんど含まない。これは、前記第1の元素の塩、例えば、酸化イットリウムが、研磨の際にかかる応力に対して酸化セリウムよりも壊れにくいためである。

[0021] 中間層2は、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、In、Sn、Y、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、W、Bi、Th及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の第2の元素の塩として、例えば、酸化イットリウムと、酸化セリウムを含んでいる。

[0022] シェル層3は、中間層2の外側に形成され、酸化セリウムをほぼ100mol%の割合で含有している。具体的には、シェル層3に含まれる酸化セリウムの割合は、50～100mol%が好ましく、特に、75mol%以上であることが好ましい。これは、研磨材粒子の表面となるシェル層3に含まれる酸化セリウムの濃度を100mol%に近づけることで、酸化セリウムの持つ優れた研磨速度を発揮することができるためである。なお、研磨材粒子のコア層1に主成分として含まれる元素は、前記Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、In、Sn、Y、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、W、Bi、Th及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物が好ましく、且つ、中間層2に含まれる元素の酸化物と同一であることが層間の結合力を保つために好ましいが、これに限定するものではない。例えば、前記Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、In、Sn、Y、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、W、Bi、Th及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物がコア層1と中間層2で異なる元素の酸化物であってもよ

い。

[0023] また、研磨材粒子は、コア層 1、中間層 2、シェル層 3 を有する 3 層構造の場合について説明したが、シェル層 3 を持たない 2 層構造であってもよい。具体的には、図 1 B に示すように、内層 4 と、内層 4 の外側に形成される外層 5 の 2 層構造である。この 2 層構造においては、内層 4 の構成元素が 3 層構造のコア層 1 に対応し、外層 5 の構成元素が 3 層構造の中間層 2 に対応する。即ち、シェル層 3 を持たない 2 層構造の場合、内層 4 は第 1 の元素の塩を主成分とする層と、外層 5 は第 2 の元素の塩と酸化セリウムとを含む層を有する。従って、同量の第 1 の元素の塩、第 2 の元素の塩及び酸化セリウムを一様に混合させて製造した層構造を持たない研磨材粒子と比べて、研磨材粒子表面の酸化セリウムの濃度が高くなる。これにより、内層 4 と外層 5 との 2 層構造の研磨材粒子は、酸化セリウムと他の元素の塩とが一様に混合された研磨材粒子よりも高い研磨速度を得ることができる。

[0024] また、研磨材粒子は、コア層 1 を持たない 2 層構造であってもよい。具体的には、図 1 C に示すように、研磨材粒子の中心を含む内層 6 と、内層 6 の外側に形成される外層 7 の 2 層構造である。この 2 層構造においては、内層 6 の構成元素が 3 層構造の中間層 2 に対応し、外層 7 の構成元素が 3 層構造のシェル層 3 に対応する。即ち、コア層 1 を持たない 2 層構造の場合、内層 6 は研磨材粒子の中心を含み、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、In、Sn、Y、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、W、Bi、Th 及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも 1 種の元素の塩（以下、第 2 の元素の塩とする。）と酸化セリウムの塩とを含む層と、外層 7 は酸化セリウムを主成分とする層を有する。従って、コア層 1 を持たない 2 層構造の場合も、同量の第 2 の元素の塩及び酸化セリウムを一様に混合させて製造した層構造を持たない研磨材粒子と比べて、研磨材粒子表面の酸化セリウムの濃度が高くなる。これにより、内層 6 と外層 7 との 2 層構造の研磨材粒子についても、酸化セリウムと他の元素の塩とが一様に混合された研磨材粒子よりも高い研磨速度を

得ることができる。また、これらの2層構造を有する研磨材粒子についても3層構造を有する研磨材粒子と同様に、研磨の際にかかる圧力に強い第1又は第2の塩が含まれるため、酸化セリウムのみで形成される研磨材粒子と比べて、酸化セリウムの使用量を抑えることができるとともに、高い耐久性を得ることができる。

なお、以下の説明においては、内層4はコア層1と、外層5は中間層2と、内層6は中間層2と、外層7はシェル層3に対応するものとする。また、内層4、外層5、内層6、外層7の形成工程についての説明についても、対応する各層の形成工程と同様であるので詳細な説明を省略する。

[0025] <研磨材粒子の製造方法>

以下に、図1Aに示すコア層1、中間層2、シェル層3からなる3層構造の研磨材粒子の製造方法を示す。

本発明の研磨材粒子の製造方法は、図2に示すように、コア層形成工程A、中間層形成工程B、シェル層形成工程C、固液分離工程D、焼成工程Eの5つの工程からなる。

[0026] 1. コア層形成工程A

コア層形成工程Aは、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、In、Sn、Y、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、W、Bi、Th及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の第1の元素の塩により調製された水溶液に、当該第1の元素の塩により調製された濃度の異なる水溶液を添加して、当該第1の元素の塩を主成分とする研磨材粒子の前駆体のコア層1を形成させる。例えば、コア層形成工程Aは、硝酸イットリウムにより調製された水溶液に、沈殿剤を添加して、更に、硝酸イットリウムにより調製された濃度の異なる水溶液を添加して、80℃以上で加熱攪拌する。これにより、コア層形成工程Aは、研磨材粒子の前駆体のコア層1となる、水に不溶な塩基性炭酸塩を形成させる。以下の説明においては、加熱攪拌を開始した溶液を反応溶液とする。

[0027] コア層形成工程 A において、水溶液を調製する第 1 の元素の塩としては、硝酸塩、塩酸塩、硫酸塩等を用いることができるが、製品への不純物の混入が少ない硝酸塩を使用することが好ましい。また、沈殿剤としては、第 1 の元素の塩とともに水に混ぜて加熱した際に塩基性炭酸塩を生成する種類のアルカリ化合物であればよく、尿素系化合物、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム等が好ましい。尿素系化合物としては、尿素の塩（例えば、硝酸塩、塩酸塩等）、N, N' - ジメチルアセチル尿素、N, N' - ジベンゾイル尿素、ベンゼンスルホニル尿素、p - トルエンスルホニル尿素、トリメチル尿素、テトラエチル尿素、テトラメチル尿素、トリフェニル尿素、テトラフェニル尿素、N - ベンゾイル尿素、メチルイソ尿素、エチルイソ尿素等が挙げられ、尿素も含むものとする。尿素系化合物の中で特に尿素は、徐々に加水分解することでゆっくり沈殿が生成し、均一な沈殿が得られる点で好ましい。また、水に不溶な塩基性炭酸塩、例えば、イットリウムの塩基性炭酸塩を生成させることで、析出した沈殿を単分散の状態で分散させることができる。更に、後述する中間層形成工程 B 及びシェル層形成工程 C においてもセリウムの塩基性炭酸塩を形成させるため、塩基性炭酸塩による連続的な層構造を形成させることができる。なお、コア層形成工程 A において反応溶液に添加される水溶液を調製する第 1 の元素の塩として、硝酸イットリウム、尿素系化合物として、尿素を用いる場合を示したが、一例であって、これに限定されるものではない。

[0028] コア層形成工程 A における反応溶液中のイットリウムの濃度の増加速度は、1 分当たり 0.003 mmol/L から 5.5 mmol/L が好ましく、 80°C 以上で加熱攪拌しながら、イットリウムを含有する水溶液を反応溶液に添加されることが好ましい。反応溶液の濃度を当該範囲とすることにより、単分散性の優れた、球状の研磨材粒子が形成されやすくなるためである。加熱する温度については、 80°C 以上で加熱攪拌されると、添加された尿素的分解が進みやすくなるためである。また、添加する尿素的濃度は、イットリウムのイオン濃度の 5 から 50 倍の濃度が好ましい。これは、イットリウ

ムの水溶液中でのイオン濃度及び尿素の濃度を、当該範囲内とすることで、単分散性を示す球状の研磨材粒子を合成することができるためである。

なお、加熱攪拌の際には、十分な攪拌効率を得られれば、特に攪拌機の形状等は指定しないが、より高い攪拌効率を得るためには、ローター・ステータタイプの軸流攪拌機を使用することが好ましい。

[0029] 2. 中間層形成工程 B

中間層形成工程 B は、コア層 1 が形成された第 1 の元素の塩を分散させる反応溶液に、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、In、Sn、Y、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、W、Bi、Th 及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも 1 種の第 2 の元素の塩並びに Ce の塩により調製された水溶液を添加して、コア層 1 の外側に第 2 の元素の塩及び Ce の塩を含む研磨材粒子の前駆体の中間層 2 を形成させる。具体的には、中間層形成工程 B は、コア層形成工程 A により形成されたイットリウムの塩基性炭酸塩を分散させる反応溶液に、例えば、硝酸イットリウム及び硝酸セリウムにより調製された水溶液を添加して、コア層 1 の外側にイットリウムの塩基性炭酸塩及びセリウムの塩基性炭酸塩を含む中間層 2 を形成させる。なお、水溶液の調製に用いるイットリウムの塩及びセリウムの塩として、製品への不純物の混入が少ない硝酸塩を使用することが好ましいため、硝酸イットリウム及び硝酸セリウムを用いる場合を示したが、これに限定するものではなく、塩酸塩、硫酸塩等を用いることができる。

[0030] 中間層形成工程 B における反応溶液中のイットリウム及びセリウムの合計濃度の増加速度は、1 分当たり 0.003 mmol/L から 5.5 mmol/L が好ましい。これは、反応溶液の濃度を当該範囲とすることにより、単分散性の優れた、球状の研磨材粒子が形成されやすくなるためである。また、添加する水溶液が含有するセリウムの濃度の割合が $90 \text{ mol\%}$ 以下であることが好ましい。これは、添加する水溶液のセリウムの濃度の割合が $90 \text{ mol\%}$ より大きい場合、 $90 \text{ mol\%}$ 以下に調製された水溶液を添加する

場合と同じ添加時間で添加を行うと、形成される研磨材粒子が単分散性を示さず、板状に凝集してしまうためである。また、反応溶液は、水溶液を添加されながら、80℃以上で加熱攪拌されることが好ましい。これは、80℃以上で加熱攪拌されると、コア層形成工程Aにおいて添加された尿素の分解が進みやすくなるためである。

[0031] 3. シェル層形成工程C

中間層形成工程Bにより、中間層2が形成された第2の元素及びCeの塩を分散させる反応溶液に、Ceの塩により調整された水溶液を添加して、中間層2の外側にCeの塩を主成分とする研磨材粒子の前駆体のシェル層3を形成させる。例えば、中間層2が形成されたイットリウム及びセリウムの塩基性炭酸塩を分散させる反応溶液に、硝酸セリウムにより調整された水溶液を添加して、中間層2の外側にセリウムの塩基性炭酸塩を主成分とするシェル層3を形成させる。

[0032] また、シェル層形成工程Cにおける反応溶液中のセリウムの濃度の増加速度は、1分当たり0.003mmol/Lから3.0mmol/Lが好ましく、80℃以上で加熱攪拌しながら添加されることが好ましい。これは、コア層形成工程A・中間層形成工程Bの場合と同様に、反応溶液の濃度を当該範囲とすることにより、単分散性の優れた、球状の研磨材粒子が形成されやすくなるためである。また、反応溶液を加熱する温度については、中間層形成工程Bの場合と同様、80℃以上で加熱攪拌されることが好ましい。これは、80℃以上で加熱攪拌されると、コア層形成工程Aにおいて添加された尿素の分解が進みやすくなるためである。

[0033] ここで、コア層形成工程A、中間層形成工程B及びシェル層形成工程Cで添加される水溶液について説明する。

コア層形成工程Aにおいて最初に添加される水溶液からシェル層形成工程Cにおいて最後に添加される水溶液までの水溶液について、コア層形成工程Aにおいて添加される水溶液に含まれる第1の元素、中間層形成工程Bにおいて添加される水溶液に含まれる第2の元素とCeの合計及びシェル層形成

工程Cにおいて添加される水溶液に含まれるCeの単位時間当たりの添加量を減少させることなく調整する。また、コア層形成工程Aにおいて最初に添加される水溶液に含まれる第1の元素の添加量よりも、シェル層形成工程Cにおいて最後に添加される水溶液に含まれるセリウムの添加量を増加させる。これにより、目的とする研磨材粒子の粒子径等に応じた研磨材粒子の粒子径の成長速度を制御しながら、酸化セリウムの使用量を抑制し、効率的により高い耐久性及び研磨速度を得ることができる。

[0034] 具体的には、コア層形成工程A、中間層形成工程B及びシェル層形成工程Cのうち少なくとも一の工程で添加される水溶液について、I. 工程内増加、II. 工程間増加、III. 時間増加のうち少なくとも一つに従って、添加される水溶液を調製することができる。また、コア層形成工程Aで添加される水溶液に含まれる第1の元素、中間層形成工程Bで添加される水溶液に含まれる第2の元素及びCeの合計及びシェル層形成工程Cで添加される水溶液に含まれるCeの単位時間当たりの添加量は、水溶液の濃度又は添加速度により調整することができる。なお、以下の説明においても、コア層形成工程Aにおいて添加される水溶液に含まれる第1の元素及び中間層形成工程Bにおいて添加される水溶液に含まれる第2の元素として、イットリウムを用いて説明する。

[0035] I. 工程内増加の場合、コア層形成工程A、中間層形成工程B及びシェル層形成工程Cのうち少なくとも一の工程で添加される水溶液について、当該工程内で最初に添加される水溶液に含まれる添加元素の合計の添加量よりも、最後に添加される水溶液に含まれる添加元素の合計の添加量を増加させる。ここで、水溶液に含まれる添加元素の合計の添加量とは、各工程で添加される水溶液に含まれる元素の合計の添加量を表している。即ち、コア層形成工程Aでは、例えば、水溶液に含まれるイットリウムの添加量、中間層形成工程Bでは、水溶液に含まれるイットリウムとセリウムの合計の添加量、シェル層形成工程Cでは、水溶液に含まれるセリウムの添加量である。具体的には、コア層形成工程Aにおいて、イットリウムを含有する水溶液が添加さ

れる場合に、反応開始直後にいれる最初の水溶液に含まれるイットリウムの添加量よりも、コア層形成工程Aの最後に添加される水溶液に含まれるイットリウムの添加量を増加させる。例えば、図3Aに示すように、コア層形成工程Aの前半で添加される水溶液に含まれるイットリウムの単位時間当たりの添加量よりも、後半で添加される水溶液に含まれるイットリウムの単位時間当たりの添加量を増加させることで水溶液に含まれる添加元素の添加量を増加させてもよい。これにより、目的とする研磨材粒子の粒子径等に応じた研磨材粒子の粒子径の成長速度を制御しながら、研磨材粒子の前駆体を得ることができる。なお、コア層形成工程A内で添加される水溶液の濃度を前半と後半の2段階に分ける場合を示したが、一例であって、中間層形成工程B、シェル層形成工程Cで添加される水溶液についても適用することができ、また、3段階以上に分けて増加させてもよい。

[0036] II. 工程間増加の場合、コア層形成工程Aで最後に添加される水溶液に含まれる第1の元素の添加量よりも、中間層形成工程Bで最初に添加される水溶液に含まれる第2の元素とCeの合計の添加量を増加させる。具体的には、コア層形成工程Aで最後に添加される水溶液に含まれるイットリウムの添加量よりも、中間層形成工程Bで最初に添加される水溶液に含まれるイットリウム及びセリウムの合計の添加量を増加させる。例えば、図3Bに示すように、コア層形成工程Aから中間層形成工程Bに移る際に、添加される水溶液に含まれる添加元素の合計の添加量を増加させる。これにより、コア層形成工程Aにより所定の大きさの粒子径に成長した研磨材粒子の前駆体を、中間層形成工程Bでより効率的に粒子成長させることができる。

[0037] また、前記II. 工程間増加の場合、中間層形成工程Bで最後に添加される水溶液に含まれる第2の元素とCeの合計の添加量よりもシェル層形成工程Cで最初に添加される水溶液に含まれるCeの添加量を増加させてもよい。例えば、中間層形成工程Bで最後に添加される水溶液に含まれるイットリウム及びセリウムの合計の添加量よりも、シェル層形成工程Cで添加される水溶液に含まれるセリウムの添加量を増加させる。これにより、中間層形成工

程 B により所定の大きさの粒子径に成長した研磨材粒子の前駆体を、シェル層形成工程 C でより効率的に粒子成長させることができる。この工程間増加による水溶液の添加方法は、どちらか一方の工程間で行ってもよいし、各工程間で行ってよく、目的とする研磨材粒子の各層の厚み等に応じて濃度又は添加速度を調整する層を適宜変更することができる。

[0038] III. 時間増加の場合、コア層形成工程 A、中間層形成工程 B 及びシェル層形成工程 C のうち少なくとも一の工程で添加される水溶液に含まれる添加元素の合計の単位時間当たりの添加量を反応時間の経過とともに増加させる。例えば、図 3 C に示すように、コア層形成工程 A から中間層形成工程 B を経てシェル層形成工程 C の反応終了まで添加される水溶液に含まれる添加元素の合計の単位時間当たりの添加量を反応時間の経過とともに 2 次関数的に増加させる。これにより、穏やかに反応を進行させることができ、反応時間の経過とともに大きくなる粒子径を効率的に成長させることができる。なお、図 3 C に示す、2 次関数的な増加は一例であって、これに限定するものではない。また、反応時間の経過とともに増加する変化であればよく、例えば、1 次関数、指数関数、対数関数的な増加であってもよい。また、コア層形成工程 A、中間層形成工程 B 及びシェル層形成工程 C のうち、少なくとも一の工程で添加される水溶液の濃度等により調整される単位時間当たりの添加量が反応時間の経過とともに増加していればよい。図 3 C に示すように、コア層形成工程 A、中間層形成工程 B 及びシェル層形成工程 C の全工程で反応時間の経過とともに添加される水溶液の単位時間当たりの添加量を増加させることにより、より細かな粒子径の成長速度を制御することができる。

なお、水溶液の濃度等による単位時間当たりの添加量の工程内増加、工程間増加及び時間増加は、内層 4 と外層 5 の 2 層構造及び内層 6 と外層 7 の 2 層構造からなる研磨材粒子の製造工程にも適用することができ、同様の効果を得ることができる。

[0039] 4. 固液分離工程 D

固液分離工程 D は、シェル層形成工程 C により得られる反応溶液から研磨

材粒子の前駆体を固液分離する。なお、固液分離工程Dにおいて、必要に応じて、得られた研磨材粒子の前駆体を乾燥した後に、焼成工程Eへ移行してもよい。

[0040] 5. 焼成工程E

固液分離工程Dで得られた研磨材粒子の前駆体を空気中もしくは酸化性雰囲気中、300℃以上で焼成する。研磨材粒子の前駆体は、焼成されることにより二酸化炭素が脱離するため、塩基性炭酸塩から酸化物となり、目的の研磨材粒子が得られる。

[0041] <研磨材の粒子径と研磨速度、表面精度>

研磨材粒子は、その使用用途によって粒子径に対する要求レベルは異なるが、研磨後の仕上がり表面精度が高くなるにつれて、使用される研磨材に含まれる研磨材粒子の微粒子化が必要になり、例えば、半導体デバイスの製造工程で使用するには平均粒子径が2.0 μm 以下である必要がある。研磨材の粒子径が小さくなるほど、研磨後の仕上がり表面精度が高くなるのに対して、研磨速度は粒子径が小さいほど遅くなる傾向があるので、0.02 μm 未満の粒子径では、セリウム系研磨材の研磨速度が、コロイダルシリカ等の研磨材に比べて速いという優位性が失われてしまう。したがって、研磨材粒子の平均粒子径としては0.02～2.0 μm の範囲が好ましく、さらに0.05～1.5 μm の範囲がより好ましい。

また、研磨加工後の平面精度を高めるためには、出来るだけ粒子径が揃っており、粒子径分布の変動係数が小さい研磨材を使用することが望ましい。

[0042] <研磨材の使用方法和研磨材の劣化>

ガラス基板の研磨加工を例にとり、研磨材の使用方法を記載する。

1. 研磨材スラリーの調製

研磨材粒子を用いた研磨材の粉体を水等の溶媒に添加し、研磨材スラリーを作製する。研磨材スラリーには、分散剤等を添加することで、凝集を防止するとともに、攪拌機等を用いて常時攪拌し、分散状態を維持する。研磨材スラリーは供給用ポンプを利用して、研磨機に循環供給される。

2. 研磨工程

研磨パット（研磨布）が貼られた研磨機の上下定盤にガラス基板を接触させ、接触面に対して研磨材スラリーを供給しながら、加圧条件下でパットとガラスを相対運動させることで研磨される。

3. 研磨材の劣化

研磨材は、前記研磨工程にあるように、加圧条件下で使用される。このため、研磨材に含まれる研磨材粒子は、研磨時間が経過するにつれて、徐々に崩壊し微小化してしまう。研磨材粒子の微小化は研磨速度の減少を引き起こすので、研磨前後で粒子径分布の変化が小さい研磨材粒子が望まれる。

実施例

[0043] 以下、実施例及び比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0044] <研磨材 1：実施例 1>

1 0.02 mol/L のイットリウム硝酸水溶液 2 L を用意し、この水溶液に、尿素が 0.60 mol/L になるようにして混合し、90℃で加熱撹拌した。

2 前記 1 で得られた反応溶液に、濃度 0.05 mol/L のイットリウム硝酸水溶液を $S \text{ mL/min}$ ($S = 0.01 \times t_1^2$ (t_1 はイットリウム硝酸水溶液の添加開始を 0 分とした添加合計時間 (分)) の添加速度で、90℃で加熱撹拌しながら 40 分間添加した。

3 前記 2 で得られた反応溶液に、予めイットリウム硝酸水溶液とセリウム硝酸水溶液の濃度が 3 : 7 になるよう混合した合計濃度が 0.05 mol/L の混合液を、 $S \text{ mL/min}$ ($S = 0.01 \times t_1^2$) の添加速度で、90℃で加熱撹拌しながら 40 分間添加した。なお、3 の工程での t_1 は前記 2 の工程終了後の 41 分から開始するものとする。

4 前記 3 で得られた反応溶液に、濃度 0.05 mol/L のセリウム硝酸水溶液を、 $S \text{ mL/min}$ ($S = 0.01 \times t_1^2$) の添加速度で、90℃で加熱撹拌しながら 10 分間添加した。なお、4 の工程での t_1 は前記 3 の工程

終了後の81分から開始するものとする。

5 前記4で得られた反応溶液から析出した研磨材粒子の前駆体をメンブランフィルターにて分離し、600℃で焼成して研磨材粒子を得た。

[0045] <研磨材2：実施例2>

1 0.02 mol/Lのイットリウム硝酸水溶液2 Lを用意し、この水溶液に、尿素が0.60 mol/Lになるように添加し、十分に攪拌した後に90℃で加熱攪拌した。

2 前記1で得られた反応溶液に、濃度C mol/L ($C = 0.0005 \times t_2^2$ (t_2 はイットリウム硝酸水溶液の添加開始を0分とする添加合計時間(分)))のイットリウム硝酸水溶液を1 mL/minの添加速度で、90℃で加熱攪拌しながら40分間添加した。

3 前記2で得られた反応溶液に、予めイットリウム硝酸水溶液とセリウム硝酸水溶液が3:7になるように混合した合計濃度がC mol/L ($C = 0.0005 \times t_2^2$)の混合液を、1 mL/minの添加速度で、90℃で加熱攪拌しながら40分間添加した。なお、3の工程での t_2 は前記2の工程終了後の41分から開始するものとする。

4 前記3で得られた反応溶液に、濃度C mol/L ($C = 0.0005 \times t_2^2$)のセリウム硝酸水溶液1 mL/minの添加速度で、90℃で加熱攪拌しながら10分間添加した。なお、4の工程での t_2 は前記3の工程終了後の81分から開始するものとする。

5 前記4で得られた反応溶液から析出した研磨材粒子の前駆体をメンブランフィルターにて分離し、600℃で焼成して研磨材粒子を得た。

[0046] <研磨材3：実施例3>

1 0.02 mol/Lのイットリウム硝酸水溶液2 Lを用意し、この水溶液に、尿素が0.60 mol/Lになるようにして混合し、90℃で加熱攪拌した。

2 前記1で得られた反応溶液にイットリウム硝酸水溶液を、濃度0.13 mol/Lを1 mL/minの添加速度で20分間、濃度0.5 mol/L

を $1\text{ mL}/\text{min}$ の添加速度で 10 分間、濃度 0.8 mol/L を $1\text{ mL}/\text{min}$ の添加速度で 10 分間、 90°C で加熱攪拌しながら添加した。

3 前記 2 で得られた反応溶液に、予めイットリウム硝酸水溶液の濃度とセリウム硝酸水溶液の濃度がそれぞれ 3 : 7 になるよう混合した合計濃度が 1.3 mol/L の混合液を、 $1\text{ mL}/\text{min}$ の添加速度で 10 分間、合計濃度が 2.1 mol/L の混合液を $1\text{ mL}/\text{min}$ の添加速度で 20 分間、合計濃度が 3.2 mol/L の混合液を $1\text{ mL}/\text{min}$ の添加速度で 10 分間、 90°C で加熱攪拌しながら添加した。

4 前記 3 で得られた反応溶液にセリウム硝酸水溶液を、濃度 3.4 mol/L で $1\text{ mL}/\text{min}$ の添加速度で 5 分間、濃度 3.9 mol/L で $1\text{ mL}/\text{min}$ の添加速度で 5 分間、 90°C で加熱攪拌しながら添加した。

5 前記 4 で得られた反応溶液から析出した研磨材粒子の前駆体をメンブランフィルターにて分離し、 600°C で焼成して研磨材粒子を得た。

[0047] <研磨材 4 : 実施例 4>

1 0.02 mol/L のイットリウム硝酸水溶液 2 L を用意し、この水溶液に、尿素が 0.60 mol/L になるようにして混合し、 90°C で加熱攪拌した。

2 前記 1 で得られた反応溶液にイットリウム硝酸水溶液を、濃度 0.13 mol/L を $1\text{ mL}/\text{min}$ の添加速度で 20 分間、濃度 0.63 mol/L を $1\text{ mL}/\text{min}$ の添加速度で 20 分間、 90°C で加熱攪拌しながら添加した。

3 前記 2 で得られた反応溶液に、予めイットリウム硝酸水溶液とセリウム硝酸水溶液が 3 : 7 になるように混合しておいた合計濃度が 1.5 mol/L の混合液を、 $1\text{ mL}/\text{min}$ の添加速度で 20 分間、合計濃度 2.8 mol/L を $1\text{ mL}/\text{min}$ の添加速度で 20 分間、 90°C で加熱攪拌しながら添加した。

4 前記 3 で得られた反応溶液にセリウム硝酸水溶液を、濃度 3.4 mol/L で $1\text{ mL}/\text{min}$ の添加速度で 5 分間、濃度 3.9 mol/L で 1 mL

／minの添加速度で5分間、90℃で加熱攪拌しながら添加した。

5 前記4で得られた反応溶液から析出した研磨材粒子の前駆体をメンブランフィルターにて分離し、600℃で焼成して研磨材粒子を得た。

[0048] <研磨材5：実施例5>

1 0.02mol/Lのイットリウム硝酸水溶液2Lを用意し、この水溶液に、尿素が0.60mol/Lになるようにして混合し、90℃で加熱攪拌した。

2 前記1で得られた反応溶液にイットリウム硝酸水溶液を、濃度0.13mol/Lを1mL/minの添加速度で20分間、濃度0.63mol/Lを1mL/minの添加速度で20分間、90℃で加熱攪拌しながら添加した。

3 前記2で得られた反応溶液に、予めイットリウム硝酸水溶液とセリウム硝酸水溶液が3：7になるように混合しておいた合計濃度が1.5mol/Lの混合液を、1mL/minの添加速度で20分間、合計濃度が2.8mol/Lの混合液を1mL/minの添加速度で20分間、90℃で加熱攪拌しながら添加した。

4 前記3で得られた反応溶液にセリウム硝酸水溶液を、濃度3.7mol/Lで1mL/minの添加速度で10分間、90℃で加熱攪拌しながら添加した。

5 前記4で得られた反応溶液から析出した研磨材粒子の前駆体をメンブランフィルターにて分離し、600℃で焼成して研磨材粒子を得た。

[0049] <研磨材6：実施例6>

1 0.02mol/Lのイットリウム硝酸水溶液2Lを用意し、この水溶液に、尿素が0.60mol/Lになるようにして混合し、90℃で加熱攪拌した。

2 前記1で得られた反応溶液にイットリウム硝酸水溶液を、濃度0.13mol/Lを1mL/minの添加速度で20分間、濃度0.63mol/Lを1mL/minの添加速度で20分間、90℃で加熱攪拌しながら添加

した。

3 前記2で得られた反応溶液に、予めイットリウム硝酸水溶液とセリウム硝酸水溶液が3 : 7になるように混合しておいた合計濃度が2.2 mol/Lの混合液を、1 mL/minの添加速度で40分間、90℃で加熱攪拌しながら添加した。

4 前記3で得られた反応溶液にセリウム硝酸水溶液を、濃度3.4 mol/Lで1 mL/minの添加速度で5分間、濃度3.9 mol/Lで1 mL/minの添加速度で5分間、90℃で加熱攪拌しながら添加した。

5 前記4で得られた反応溶液から析出した研磨材粒子の前駆体をメンブランフィルターにて分離し、600℃で焼成して研磨材粒子を得た。

[0050] <研磨材7 : 実施例7>

1 0.02 mol/Lのイットリウム硝酸水溶液2 Lを用意し、この水溶液に、尿素が0.60 mol/Lになるようにして混合し、90℃で加熱攪拌した。

2 前記1で得られた反応溶液にイットリウム硝酸水溶液を、濃度0.4 mol/Lを1 mL/minの添加速度で40分間、90℃で加熱攪拌しながら添加した。

3 前記2で得られた反応溶液に、予めイットリウム硝酸水溶液とセリウム硝酸水溶液が3 : 7になるように混合しておいた合計濃度が1.5 mol/Lの混合液を、1 mL/minの添加速度で20分間、合計濃度が2.8 mol/Lの混合液を1 mL/minの添加速度で20分間、90℃で加熱攪拌しながら添加した。

4 前記3で得られた反応溶液にセリウム硝酸水溶液を、濃度3.4 mol/Lで1 mL/minの添加速度で5分間、濃度3.9 mol/Lで1 mL/minの添加速度で5分間、90℃で加熱攪拌しながら添加した。

5 前記4で得られた反応溶液から析出した研磨材粒子の前駆体をメンブランフィルターにて分離し、600℃で焼成して研磨材粒子を得た。

[0051] <研磨材8 : 実施例8>

1 0.02 mol/L のイットリウム硝酸水溶液 2 L を用意し、この水溶液に、尿素が 0.60 mol/L になるようにして混合し、90℃で加熱撹拌した。

2 前記 1 で得られた反応溶液にイットリウム硝酸水溶液を、濃度 0.13 mol/L を 1 mL/min の添加速度で 20 分間、濃度 0.63 mol/L を 1 mL/min の添加速度で 20 分間、90℃で加熱撹拌しながら添加した。

3 前記 2 で得られた反応溶液に、予めイットリウム硝酸水溶液とセリウム硝酸水溶液が 3 : 7 になるように混合しておいた合計濃度が 2.2 mol/L の混合液を、1 mL/min の添加速度で 40 分間、90℃で加熱撹拌しながら添加した。

4 前記 3 で得られた反応溶液にセリウム硝酸水溶液を、濃度 2.2 mol/L で 1 mL/min の添加速度で 10 分間、90℃で加熱撹拌しながら添加した。

5 前記 4 で得られた反応溶液から析出した研磨材粒子の前駆体をメンブランフィルターにて分離し、600℃で焼成して研磨材粒子を得た。

[0052] <研磨材 9 : 実施例 9>

1 0.02 mol/L のイットリウム硝酸水溶液 2 L を用意し、この水溶液に、尿素が 0.60 mol/L になるようにして混合し、90℃で加熱撹拌した。

2 前記 1 で得られた反応溶液にイットリウム硝酸水溶液を、濃度 0.4 mol/L を 1 mL/min の添加速度で 40 分間、90℃で加熱撹拌しながら添加した。

3 前記 2 で得られた反応溶液に、予めイットリウム硝酸水溶液とセリウム硝酸水溶液が 3 : 7 になるように混合しておいた合計濃度が 1.5 mol/L の混合液を、1 mL/min の添加速度で 20 分間、合計濃度が 2.8 mol/L の混合液を 1 mL/min の添加速度で 20 分間、90℃で加熱撹拌しながら添加した。

4 前記3で得られた反応溶液にセリウム硝酸水溶液を、濃度 3.7 mol/L で 1 mL/min の添加速度で10分間、 90°C で加熱攪拌しながら添加した。

5 前記4で得られた反応溶液から析出した研磨材粒子の前駆体をメンブランフィルターにて分離し、 600°C で焼成して研磨材粒子を得た。

[0053] <研磨材10：実施例10>

1 0.02 mol/L のイットリウム硝酸水溶液2Lを用意し、この水溶液に、尿素が 0.60 mol/L になるようにして混合し、 90°C で加熱攪拌した。

2 前記1で得られた反応溶液にイットリウム硝酸水溶液を、濃度 0.4 mol/L を 1 mL/min の添加速度で40分間、 90°C で加熱攪拌しながら添加した。

3 前記2で得られた反応溶液に、予めイットリウム硝酸水溶液とセリウム硝酸水溶液が3：7になるように混合しておいた合計濃度が 2.2 mol/L の混合液を、 1 mL/min の添加速度で40分間、 90°C で加熱攪拌しながら添加した。

4 前記3で得られた反応溶液にセリウム硝酸水溶液を、濃度 3.4 mol/L で 1 mL/min の添加速度で5分間、濃度 3.9 mol/L で 1 mL/min の添加速度で5分間、 90°C で加熱攪拌しながら添加した。

5 前記4で得られた反応溶液から析出した研磨材粒子の前駆体をメンブランフィルターにて分離し、 600°C で焼成して研磨材粒子を得た。

[0054] <研磨材11：実施例11>

1 0.02 mol/L のイットリウム硝酸水溶液2Lを用意し、この水溶液に、尿素が 0.60 mol/L になるようにして混合し、 90°C で加熱攪拌した。

2 前記1で得られた反応溶液にイットリウム硝酸水溶液を、濃度 0.4 mol/L を 1 mL/min の添加速度で40分間、 90°C で加熱攪拌しながら添加した。

3 前記2で得られた反応溶液に、予めイットリウム硝酸水溶液とセリウム硝酸水溶液が3 : 7になるように混合しておいた合計濃度が2.2 mol/Lの混合液を、1 mL/minの添加速度で40分間、90℃で加熱攪拌しながら添加した。

4 前記3で得られた反応溶液にセリウム硝酸水溶液を、濃度3.7 mol/Lで1 mL/minの添加速度で10分間、90℃で加熱攪拌しながら添加した。

5 前記4で得られた反応溶液から析出した研磨材粒子の前駆体をメンブランフィルターにて分離し、600℃で焼成して研磨材粒子を得た。

[0055] <研磨材12 : 実施例12>

1 0.02 mol/Lのイットリウム硝酸水溶液2 Lを用意し、この水溶液に、尿素が0.60 mol/Lになるようにして混合し、90℃で加熱攪拌した。

2 前記1で得られた反応溶液にイットリウム硝酸水溶液を、濃度0.4 mol/Lを1 mL/minの添加速度で45分間、90℃で加熱攪拌しながら添加した。

3 前記2で得られた反応溶液に、予めイットリウム硝酸水溶液とセリウム硝酸水溶液が3 : 7になるように混合しておいた合計濃度が2.2 mol/Lの混合液を、1 mL/minの添加速度で45分間、90℃で加熱攪拌しながら添加した。

4 前記3で得られた反応溶液から析出した研磨材粒子の前駆体をメンブランフィルターにて分離し、600℃で焼成して研磨材粒子を得た。

[0056] <研磨材13 : 実施例13>

1 予めイットリウム硝酸水溶液とセリウム硝酸水溶液の濃度が3 : 7となるように混合しておいた合計濃度が0.015 mol/Lの混合液に、尿素が0.45 mol/Lになるようにして混合し、90℃で加熱攪拌した。

2 前記1. で得られた反応溶液に、予めイットリウム硝酸水溶液とセリウム硝酸水溶液の濃度が3 : 7となるように混合した合計濃度が1.6 mol/L

／Lの混合液を、1 mL／minの添加速度で80分間、90℃で加熱攪拌しながら添加した。

3 前記2で得られた反応溶液にセリウム硝酸水溶液を、濃度2.0 mol／Lで1 mL／minの添加速度で10分間、90℃で加熱攪拌しながら添加した。

4 前記3で得られた反応溶液から析出した研磨材粒子の前駆体をメンブランフィルターにて分離し、600℃で焼成して研磨材粒子を得た。

[0057] ＜研磨材14：比較例1＞

1 0.02 mol／Lのイットリウム硝酸水溶液2 Lを用意し、この水溶液に、尿素が0.60 mol／Lになるようにして混合し、90℃で加熱攪拌した。

2 前記1で得られた反応溶液に、濃度1.6 mol／Lのイットリウム硝酸水溶液を1 mL／minの添加速度で60分間、90℃で加熱攪拌しながら添加した。

3 前記2で得られた反応溶液に、予めイットリウム硝酸水溶液とセリウム硝酸水溶液が3：7になるように混合しておいた合計濃度が1.6 mol／Lの混合液を、1 mL／minの添加速度で60分間、90℃で加熱攪拌しながら添加した。

4 前記3で得られた反応溶液にセリウム硝酸水溶液を、濃度1.6 mol／Lで1 mL／minの添加速度で10分間、90℃で加熱攪拌しながら添加した。

5 前記4で得られた反応溶液から析出した研磨材粒子の前駆体をメンブランフィルターにて分離し、600℃で焼成して研磨材粒子を得た。

[0058] ＜研磨材15：比較例2＞

1 0.02 mol／Lのイットリウム硝酸水溶液2 Lを用意し、この水溶液に、尿素が0.60 mol／Lになるようにして混合し、90℃で加熱攪拌した。

2 前記1で得られた反応溶液に、濃度1.6 mol／Lのイットリウム硝

酸水溶液を 1 mL/min の添加速度で 65 分間、 90°C で加熱攪拌しながら添加した。

3 前記 2 で得られた反応溶液に、予めイットリウム硝酸水溶液とセリウム硝酸水溶液が 3 : 7 になるように混合しておいた合計濃度が 1.6 mol/L の混合液を、 1 mL/min の添加速度で 65 分間、 90°C で加熱攪拌しながら添加した。

4 前記 3 で得られた反応溶液から析出した研磨材粒子の前駆体をメンブランフィルターにて分離し、 600°C で焼成して研磨材粒子を得た。

[0059] <研磨材 16 : 比較例 3>

1 0.02 mol/L のイットリウム硝酸水溶液 2 L を用意し、この水溶液に、尿素が 0.60 mol/L になるようにして混合し、 90°C で加熱攪拌した。

2 前記 1 で得られた反応溶液に、濃度 0.05 mol/L のイットリウム硝酸水溶液を 30.0 mL/min の添加速度で、 90°C で加熱攪拌しながら 40 分間添加した。

3 前記 2 で得られた反応溶液に、予めイットリウム硝酸水溶液とセリウム硝酸水溶液が 3 : 7 になるように混合しておいた合計濃度が 0.05 mol/L の混合液を、 30.0 mL/min の添加速度で、 90°C で攪拌しながら 40 分間添加した。

4 前記 3 で得られた反応溶液に、濃度 0.05 mol/L のセリウム硝酸水溶液を、 30.0 mL/min の添加速度で、 90°C で加熱攪拌しながら 10 分間添加した。

5 前記 4 で得られた反応溶液から析出した研磨材粒子の前駆体をメンブランフィルターにて分離し、 600°C で焼成して研磨材粒子を得た。

[0060] 以上の研磨材 1 から 16 についての実験条件を表 1 にまとめた。なお、表 1 において添加 Y 濃度、合計添加濃度及び添加 Ce 濃度とは、添加された水溶液に含まれるイットリウムの濃度、イットリウムとセリウムの合計の濃度及びセリウムの濃度を表す。なお、研磨材 12 で得られる研磨材粒子は、内

層 4 と外層 5 を有する 2 層構造であるため、各層の形成工程について、内層 4 の形成工程に対応するコア層形成工程 A、外層 5 の形成工程に対応する中間層形成工程 B として各数値を示す。また、研磨材 13 で得られる研磨材粒子は、内層 6 と外層 7 を有する 2 層構造であるため、各層の形成工程について、内層 6 の形成工程に対応する中間層形成工程 B、外層 7 の形成工程に対応するシェル層形成工程 C として各数値を示す。

[0061]

[表1]

研磨材	実施例／ 比較例	コア層形成工程				中間層形成工程				シェル層形成工程				合計 添加時間 [min]					
		添加Y濃度 [mol/L]	添加速度 [mL/min]	添加時間 [min]	合計濃度 [mol/L]	添加速度 [mL/min]	添加時間 [min]	添加Ce濃度 [mol/L]	添加速度 [mL/min]	添加時間 [min]									
1	実施例1	0.05	S	40	0.05	S	40	0.05	S	10	90								
2	実施例2	C	1.0	40	C	1.0	40	C	1.0	10	90								
3	実施例3	0.13	0.50	0.80	1.0	20	10	10	1.3	2.1	3.2	1.0	10	5	5	90			
4	実施例4	0.13	0.63	1.0	1.0	20	20	20	1.5	2.8	1.0	20	20	3.4	3.9	1.0	5	5	90
5	実施例5	0.13	0.63	1.0	1.0	20	20	20	1.5	2.8	1.0	20	20	3.7	1.0	10	90		
6	実施例6	0.13	0.63	1.0	1.0	20	20	20	2.2	1.0	40	3.4	3.9	1.0	5	5	90		
7	実施例7	0.40	1.0	40	1.5	2.8	1.0	20	20	20	3.4	3.9	1.0	5	5	90			
8	実施例8	0.13	0.63	1.0	1.0	20	20	20	2.2	1.0	40	2.2	1.0	10	90				
9	実施例9	0.40	1.0	40	1.5	2.8	1.0	20	20	20	3.7	1.0	10	90					
10	実施例10	0.40	1.0	40	2.2	1.0	40	3.4	3.9	1.0	5	5	90						
11	実施例11	0.40	1.0	40	2.2	1.0	40	3.7	1.0	10	90								
12	実施例12	0.40	1.0	45	2.2	1.0	45	—	—	—	90								
13	実施例13	—	—	—	1.6	1.0	80	2.0	1.0	10	90								
14	比較例1	1.60	1.0	60	1.6	1.0	60	1.6	1.0	10	130								
15	比較例2	1.60	1.0	65	1.6	1.0	65	—	—	—	130								
16	比較例3	0.05	30.0	40	0.05	30.0	40	0.05	30.0	10	90								

[0062] <研磨材の評価>

研磨材 1 ～ 16 について、以下の方法に従って、形状及び表面粗さについての評価を行った。

[0063] 1. 平均粒子径・粒子径分布の変動係数

研磨材粒子 100 個の走査型電子顕微鏡写真（SEM 像）から平均粒子径及び粒子径分布の変動係数を求めた。

また、粒子径分布の変動係数は下記の式で求めた。

$$\text{粒子径分布の変動係数 (\%)} = (\text{粒子径分布の標準偏差} / \text{平均粒子径}) \times 100$$

[0064] 2. 研磨後の表面粗さ

研磨加工に使用した研磨機は、研磨材粒子を用いた研磨材の粉体を水等の溶媒に分散させて調製した研磨材スラリーを、研磨対象面に供給しながら、研磨対象面を研磨布で研磨するものである。研磨材スラリーは分散媒を水のみとして、濃度は 100 g / L とした。研磨試験においては、研磨材スラリーを 5 L / min の流量で循環供給させて研磨加工を行った。研磨対象物として、65 mm φ のガラス基板を使用し、研磨布は、ポリウレタン製の物を使用した。研磨面に対する研磨時の圧力は、9.8 kPa (100 g / cm²) とし、研磨試験機の回転速度は 100 min⁻¹ (rpm) に設定し、30 分間研磨加工を行った。

ガラス基板表面の表面粗さについては、Zygo 社製 Dual channel ZeMapper を用いて、原子レベルの表面粗さ評価を行った。

[0065] <研磨材の研磨性能の評価>

以上の評価により得られた結果を表 2 にまとめた。

[0066]

[表2]

研磨材	実施例／ 比較例	平均粒子径 [μm]	変動係数 [%]	表面粗さ [nm]
1	実施例1	0.53	8	0.30
2	実施例2	0.55	9	0.32
3	実施例3	0.58	11	0.35
4	実施例4	0.56	11	0.34
5	実施例5	0.53	12	0.36
6	実施例6	0.50	12	0.36
7	実施例7	0.49	14	0.37
8	実施例8	0.53	13	0.39
9	実施例9	0.50	13	0.40
10	実施例10	0.48	14	0.38
11	実施例11	0.58	14	0.38
12	実施例12	0.55	14	0.39
13	実施例13	0.57	14	0.40
14	比較例1	0.52	16	0.50
15	比較例2	0.50	18	0.55
16	比較例3	0.54	17	0.53

[0067] 研磨材粒子100個のSEM像から平均粒子径(μm)を求めた。また、変動係数は、上記式から求めた粒子径分布の変動係数である。

表2から分かるように、本発明の実施例1～13で得られた研磨材粒子は、平均粒子径は比較例とあまり差がないが、変動係数が小さいため、表面粗さが比較例よりも小さい値を示している。従って、実施例1～13で得られた研磨材粒子は、研磨する際に被研磨物に傷をつけにくいことがわかる。

また、実施例1～7で得られた研磨材粒子は、各形成工程間での水溶液の濃度又は添加速度について変化させるとともに、コア層形成工程A、中間層形成工程B、シェル層形成工程Cのうちの2以上の工程内で添加される水溶液の濃度又は添加速度についても変化させているため、粒子径に合わせた濃度又は添加速度の調整を行うことができ、他の実施例よりも表面粗さが小さくなっている。

また、実施例1～4で得られた研磨材粒子は、各形成工程間での水溶液の

濃度又は添加速度について変化させるとともに、コア層形成工程A、中間層形成工程B、シェル層形成工程Cの各工程内で添加される水溶液の濃度又は添加速度について変化させているため、粒子径に合わせた濃度又は添加速度のより細かな調整を行うことができ、他の実施例よりも変動係数及び表面粗さが小さくなっている。

[0068] 一方、比較例1～3で得られた研磨材粒子は、各工程間及び各工程内で添加される水溶液の濃度及び添加速度を変化させずに形成させている。比較例1、2で得られた研磨材粒子は、実施例と同程度の平均粒子径を持つ前駆体に成長させるまでにより長い時間を必要としている。また、比較例1、2で得られた研磨材粒子の変動係数及び表面粗さは、実施例で得られた研磨材粒子よりも大きな値となっている。比較例3で得られた研磨材粒子は、添加される水溶液の濃度は実施例1と同じでありながら、添加速度を実施例よりも大きい一定の値としているため、実施例と同じ合計添加時間で同程度の平均粒子径が得られている。しかし、比較例3で得られた研磨材粒子の変動係数は、実施例1の約2倍であり、表面粗さも大きな値となっている。

[0069] 以上のように、本実施形態の研磨材粒子の製造方法によれば、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、In、Sn、Y、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、W、Bi、Th及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の第1の元素の塩により調製された水溶液に、当該第1の元素の塩により調整された濃度の異なる水溶液を添加して、当該第1の元素の塩を主成分とする研磨材粒子の前駆体のコア層1を形成させるコア層形成工程Aと、コア層1が形成された第1の元素の塩を分散させる反応溶液に、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、In、Sn、Y、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、W、Bi、Th及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の第2の元素の塩並びにCeの塩により調製された水溶液を添加して、コア層1の外側に第2の元素の塩及びCeの塩を含む研磨材粒子の前駆体の中間層2を形成させる中間層

形成工程 B と、中間層 2 が形成された第 2 の元素及び C e の塩を分散させる反応溶液に、C e の塩により調整された水溶液を添加して、中間層 2 の外側に C e の塩を主成分とする研磨材粒子の前駆体のシェル層 3 を形成させるシェル層形成工程 C と、シェル層形成工程 C により得られる反応溶液から研磨材粒子の前駆体を固液分離する固液分離工程 D と、固液分離工程 D で得られた研磨材粒子の前駆体を空气中又は酸化性雰囲気中で焼成する焼成工程 E と、を備え、コア層形成工程 A において最初に添加される水溶液からシェル層形成工程 C において最後に添加される水溶液までの水溶液について、コア層形成工程 A において添加される水溶液に含まれる第 1 の元素、中間層形成工程 B において添加される水溶液に含まれる第 2 の元素と C e の合計及びシェル層形成工程 C において添加される水溶液に含まれる C e の単位時間当たりの添加量を減少させることなく調整し、コア層形成工程 A において最初に添加される水溶液に含まれる第 1 の元素の添加量よりも、シェル層形成工程 C において最後に添加される水溶液に含まれる C e の添加量を増加させることができる。これにより、目的とする研磨材粒子の粒子径等に応じた研磨材粒子の粒子径の成長速度を制御しながら、酸化セリウムの使用量を抑制し、効率的により高い耐久性及び研磨速度を示す研磨材粒子を効率的に製造することができる。

[0070] また、コア層形成工程 A、中間層形成工程 B 及びシェル層形成工程 C のうち少なくとも一の工程で添加される水溶液について、当該工程内で最初に添加される水溶液に含まれる添加元素の合計の添加量よりも、最後に添加される水溶液に含まれる添加元素の合計の添加量を増加させるので、形成工程ごとに粒子径の成長速度を制御することができる。

[0071] また、コア層形成工程 A で最後に添加される水溶液に含まれる第 1 の元素の添加量よりも、中間層形成工程 B で最初に添加される水溶液に含まれる第 2 の元素と C e の合計の添加量を増加させるので、コア層形成工程 A により所定の大きさの粒子径に成長した研磨材粒子の前駆体をより効率的に粒子成長させることができる。

[0072] また、中間層形成工程Bで最後に添加される水溶液に含まれる第2の元素とCeの合計の添加量よりもシェル層形成工程Cで最初に添加される水溶液に含まれるCeの添加量を増加させるので、中間層形成工程Bにより所定の大きさの粒子径に成長した研磨材粒子の前駆体をより効率的に粒子成長させることができる。

[0073] また、コア層形成工程A、中間層形成工程B及びシェル層形成工程Cのうち少なくとも一の工程で添加される水溶液に含まれる添加元素の合計の単位時間当たりの添加量を反応時間の経過とともに増加させるので、穏やかに反応を進行させることができ、時間経過とともに大きくなる粒子径を効率的に成長させることができる。

[0074] また、コア層形成工程Aで添加される水溶液に含まれる第1の元素、中間層形成工程Bで添加される水溶液に含まれる第2の元素及びCeの合計及びシェル層形成工程Cで添加される水溶液に含まれるCeの単位時間当たりの添加量は、水溶液の濃度又は添加速度により調整されるので、水溶液の調製しやすさ等に合わせて適宜変更することでき、研磨材粒子の前駆体を効率的に成長させることができる。

[0075] なお、本実施例では、優れた研磨材を構成する中間層2を形成することができるため、中間層形成工程Bにおいて添加する水溶液に含まれるイットリウム及びセリウムの比が3：7とする場合を多く示したが、一例であって、適宜変更することができる。また、水溶液の添加方法として、I. 工程内増加、II. 工程間増加、III. 時間増加により変化させる場合を示したが、それぞれの方法を単独で用いてもよいし、実施例で示したように、適宜組み合わせて用いてもよい。

産業上の利用可能性

[0076] 本発明は、ガラス製品や半導体デバイス、水晶発振子等の製造工程において、酸化セリウムを含有する研磨材により研磨する分野において利用可能性がある。

符号の説明

[0077]	1	コア層
	2	中間層
	3	シェル層
	4	内層
	5	外層
	6	内層
	7	外層
	A	コア層形成工程
	B	中間層形成工程
	C	シェル層形成工程
	D	固液分離工程
	E	焼成工程

請求の範囲

[請求項1]

研磨材粒子の製造方法において、

A l、S c、T i、V、C r、M n、F e、C o、N i、C u、Z n、G a、G e、Z r、I n、S n、Y、G d、T b、D y、H o、E r、T m、Y b、L u、W、B i、T h及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の第1の元素の塩により調製された水溶液に、当該第1の元素の塩により調整された濃度の異なる水溶液を添加して、当該第1の元素の塩を主成分とする前記研磨材粒子の前駆体のコア層を形成させるコア層形成工程と、

前記コア層が形成された前記第1の元素の塩を分散させる反応溶液に、前記A l、S c、T i、V、C r、M n、F e、C o、N i、C u、Z n、G a、G e、Z r、I n、S n、Y、G d、T b、D y、H o、E r、T m、Y b、L u、W、B i、T h及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の第2の元素の塩並びにC eの塩により調製された水溶液を添加して、前記コア層の外側に前記第2の元素の塩及びC eの塩を含む前記研磨材粒子の前駆体の中間層を形成させる中間層形成工程と、

前記中間層が形成された前記第2の元素及び前記C eの塩を分散させる反応溶液に、C eの塩により調整された水溶液を添加して、前記中間層の外側に当該C eの塩を主成分とする前記研磨材粒子の前駆体のシェル層を形成させるシェル層形成工程と、

前記シェル層形成工程により得られる反応溶液から前記研磨材粒子の前駆体を固液分離する固液分離工程と、

前記固液分離工程で得られた前記研磨材粒子の前駆体を空气中又は酸化性雰囲気中で焼成する焼成工程と、

を備え、

前記コア層形成工程において最初に添加される水溶液から前記シェル層形成工程において最後に添加される水溶液までの水溶液について

、前記コア層形成工程において添加される水溶液に含まれる前記第 1 の元素、前記中間層形成工程において添加される水溶液に含まれる前記第 2 の元素と C e の合計及び前記シェル層形成工程において添加される水溶液に含まれる C e の単位時間当たりの添加量を減少させることなく調整し、

前記コア層形成工程において最初に添加される水溶液に含まれる前記第 1 の元素の添加量よりも、前記シェル層形成工程において最後に添加される水溶液に含まれる前記 C e の添加量を増加させることを特徴とする研磨材粒子の製造方法。

[請求項2] 前記コア層形成工程、前記中間層形成工程及び前記シェル層形成工程のうち少なくとも一の工程で添加される水溶液について、当該工程内で最初に添加される水溶液に含まれる添加元素の合計の添加量よりも、最後に添加される水溶液に含まれる添加元素の合計の添加量を増加させることを特徴とする請求項 1 に記載の研磨材粒子の製造方法。

[請求項3] 前記コア層形成工程で最後に添加される水溶液に含まれる前記第 1 の元素の添加量よりも、前記中間層形成工程で最初に添加される水溶液に含まれる前記第 2 の元素と C e の合計の添加量を増加させることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の研磨材粒子の製造方法。

[請求項4] 前記中間層形成工程で最後に添加される水溶液に含まれる前記第 2 の元素と C e の合計の添加量よりも前記シェル層形成工程で最初に添加される水溶液に含まれる C e の添加量を増加させることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の研磨材粒子の製造方法。

[請求項5] 前記コア層形成工程、前記中間層形成工程及び前記シェル層形成工程のうち少なくとも一の工程で添加される水溶液に含まれる添加元素の合計の単位時間当たりの添加量を反応時間の経過とともに増加させることを特徴とする請求項 1 ～ 4 の何れか一項に記載の研磨材粒子の製造方法。

[請求項6] 前記コア層形成工程で添加される水溶液に含まれる前記第 1 の元素

、前記中間層形成工程で添加される水溶液に含まれる前記第2の元素及びCeの合計及び前記シェル層形成工程で添加される水溶液に含まれるCeの単位時間当たりの添加量は、水溶液の濃度又は添加速度により調整されることを特徴とする請求項1～5の何れか一項に記載の研磨材粒子の製造方法。

[請求項7]

研磨材粒子の製造方法において、

Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、In、Sn、Y、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、W、Bi、Th及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の第1の元素の塩により調製された水溶液に、当該第1の元素の塩により調整された濃度の異なる水溶液を添加して、当該第1の元素の塩を主成分とする前記研磨材粒子の前駆体の内層を形成させる内層形成工程と、

前記内層が形成された前記第1の元素の塩を分散させる反応溶液に、前記Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、In、Sn、Y、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、W、Bi、Th及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の第2の元素の塩並びにCeの塩により調製された水溶液を添加して、前記内層の外側に前記第2の元素の塩及びCeの塩を含む前記研磨材粒子の前駆体の外層を形成させる外層形成工程と、

前記外層形成工程により得られる反応溶液から前記研磨材粒子の前駆体を固液分離する固液分離工程と、

前記固液分離工程で得られた前記研磨材粒子の前駆体を空气中又は酸化性雰囲気中で焼成する焼成工程と、

を備え、

前記内層形成工程において最初に添加される水溶液から前記外層形成工程において最後に添加される水溶液までの水溶液について、前記

内層形成工程において添加される水溶液に含まれる前記第 1 の元素、前記外層形成工程において添加される水溶液に含まれる前記第 2 の元素と C e の合計の単位時間当たりの添加量を減少させることなく調整し、

前記内層形成工程において最初に添加される水溶液に含まれる前記第 1 の元素の添加量よりも、前記外層形成工程において最後に添加される水溶液に含まれる前記第 2 の元素及び前記 C e の合計の添加量を増加させることを特徴とする研磨材粒子の製造方法。

[請求項 8]

研磨材粒子の製造方法において、

A l、S c、T i、V、C r、M n、F e、C o、N i、C u、Z n、G a、G e、Z r、I n、S n、Y、G d、T b、D y、H o、E r、T m、Y b、L u、W、B i、T h 及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも 1 種の元素の塩並びに C e の塩により調製された水溶液に、当該元素の塩及び C e の塩により調整された濃度の異なる水溶液を添加して、前記元素の塩及び C e の塩を含む前記研磨材粒子の前駆体の内層を形成させる内層形成工程と、

前記内層が形成された前記元素及び前記 C e の塩を分散させる反応溶液に、C e の塩により調整された水溶液を添加して、前記内層の外側に当該 C e の塩を主成分とする前記研磨材粒子の前駆体の外層を形成させる外層形成工程と、

前記外層形成工程により得られる反応溶液から前記研磨材粒子の前駆体を固液分離する固液分離工程と、

前記固液分離工程で得られた前記研磨材粒子の前駆体を空气中又は酸化性雰囲気中で焼成する焼成工程と、

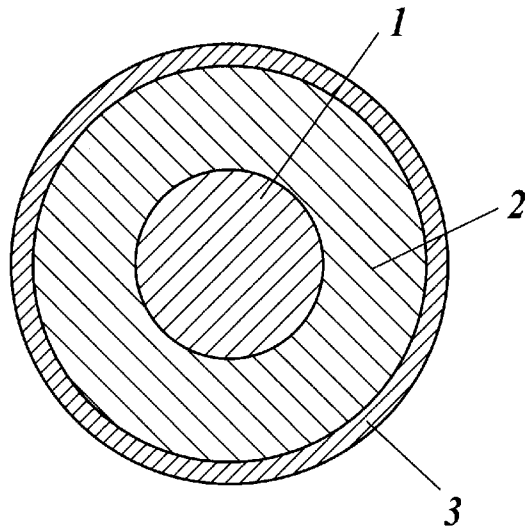
を備え、

前記内層形成工程において最初に添加される水溶液から前記外層形成工程において最後に添加される水溶液までの水溶液について、前記内層形成工程において添加される水溶液に含まれる前記元素と C e の

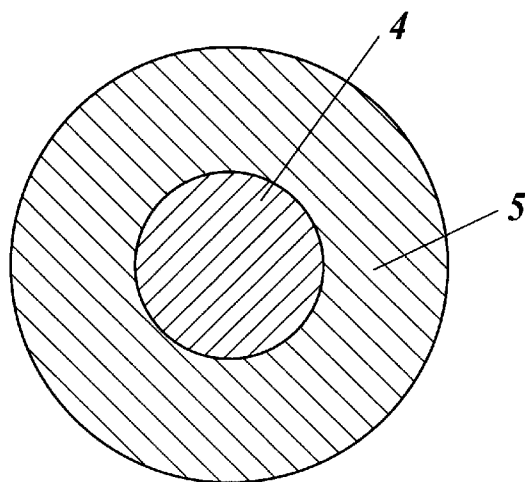
合計及び前記外層形成工程において添加される水溶液に含まれるCeの単位時間当たりの添加量を減少させることなく調整し、

前記内層形成工程において最初に添加される水溶液に含まれる前記元素とCeの合計の添加量よりも、前記外層形成工程において最後に添加される水溶液に含まれる前記Ceの添加量を増加させることを特徴とする研磨材粒子の製造方法。

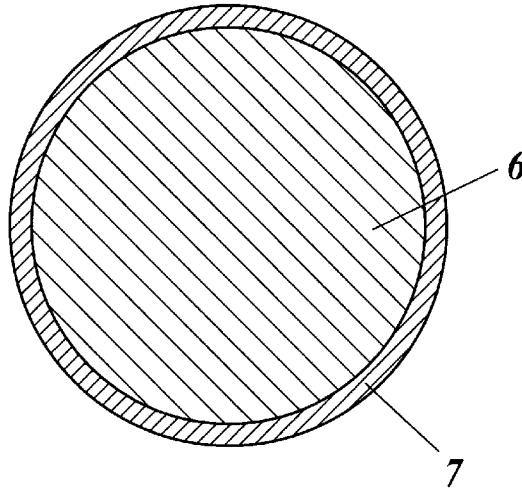
[図1A]

FIG.1A

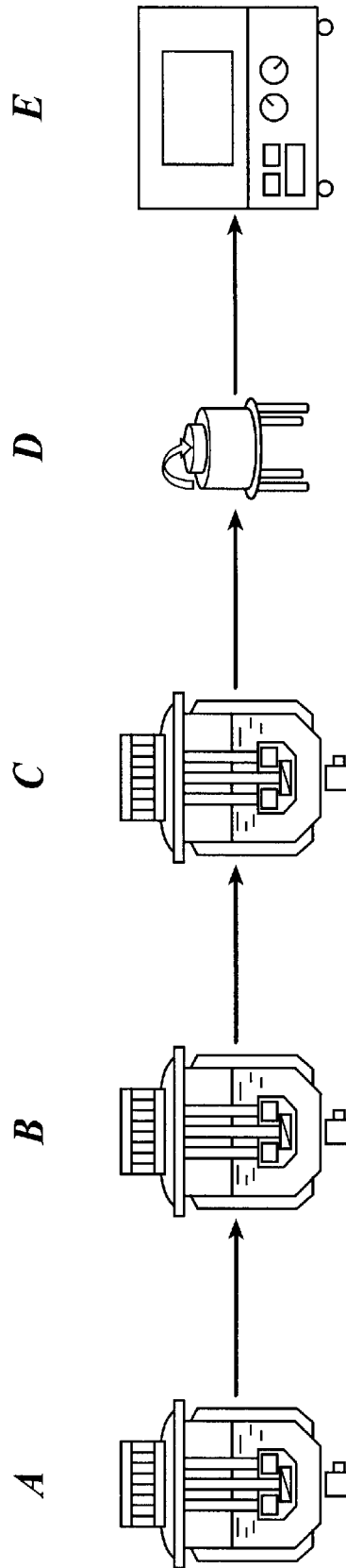
[図1B]

FIG.1B

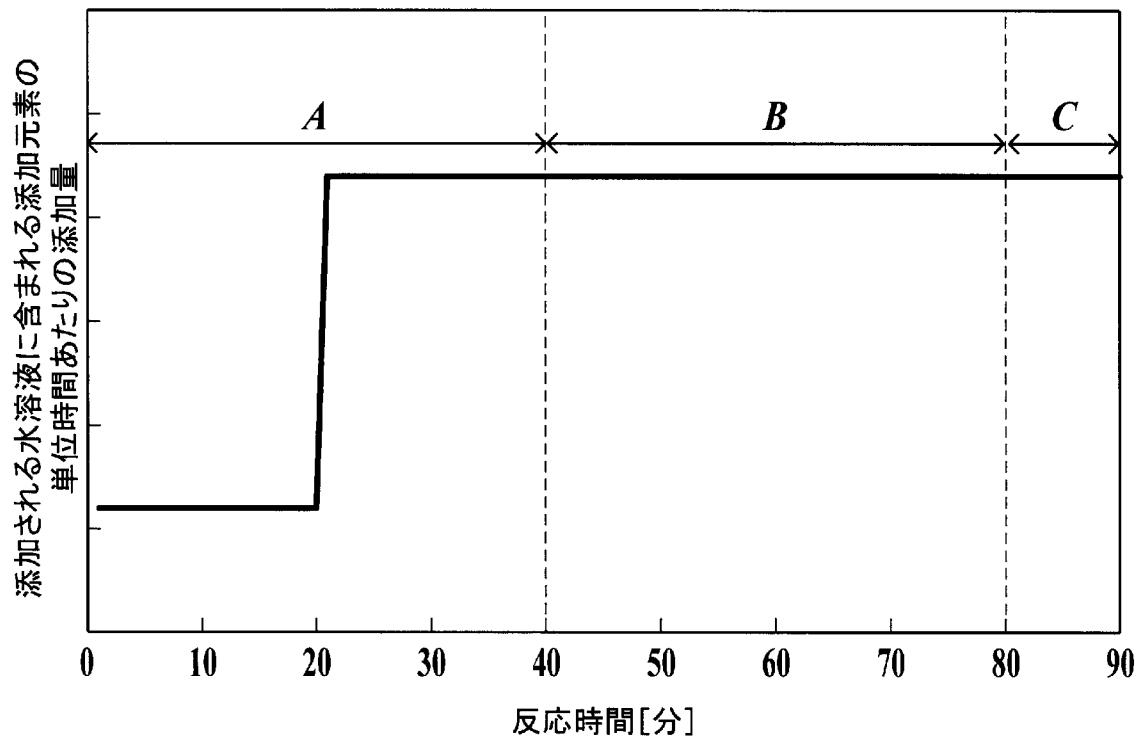
[図1C]

FIG.1C

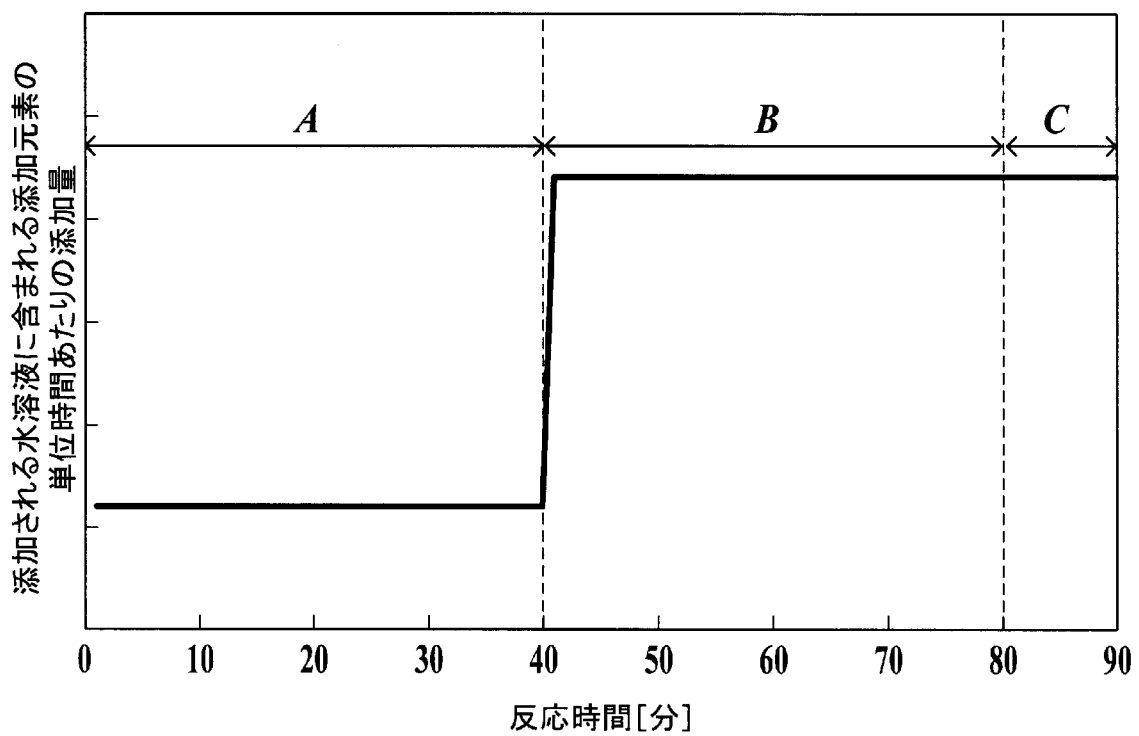
[図2]

FIG.2

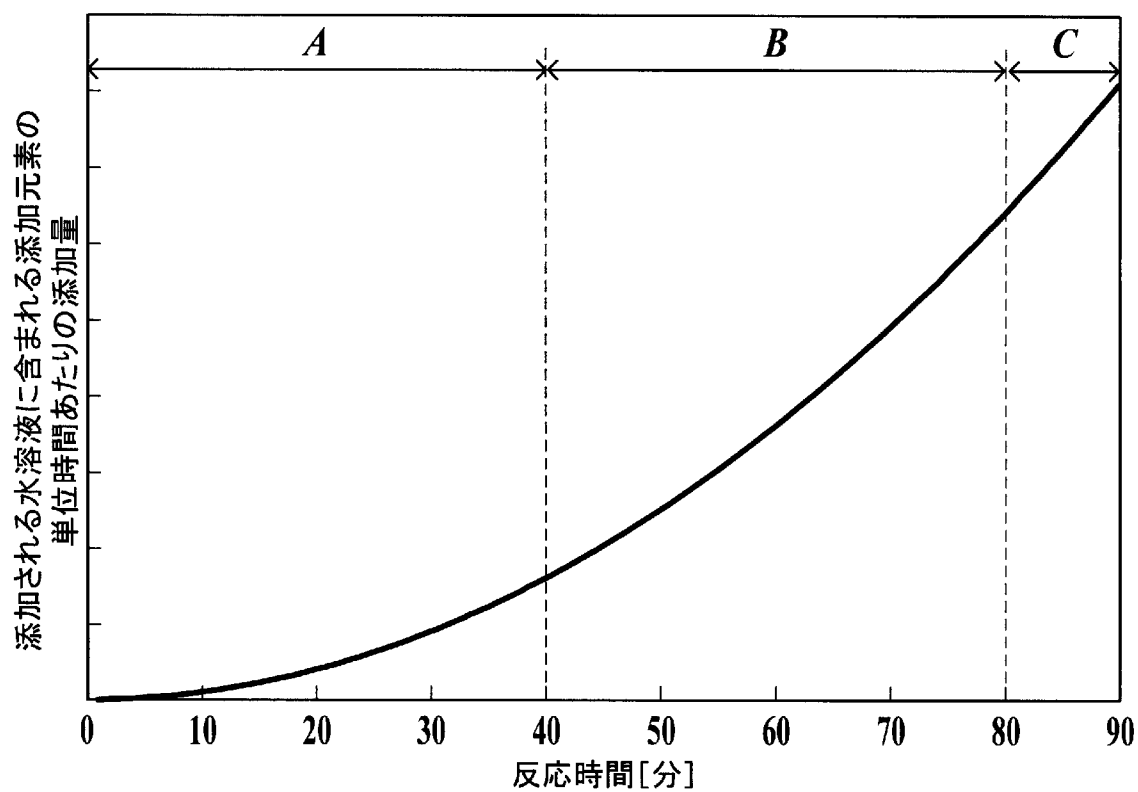
[図3A]

FIG.3A

[図3B]

FIG.3B

[図3C]

FIG.3C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/074379

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K3/14(2006.01)i, B24D3/00(2006.01)i, C01F17/00(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K3/14, B24D3/00, C01F17/00, H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2005/035688 A1 (KOREA INSTITUTE OF CERAMIC ENGINEERING & TECHNOLOGY), 21 April 2005 (21.04.2005), entire text & KR 10-2005-0034913 A	1-8
A	WO 2010/139603 A1 (BASF SE), 09 December 2010 (09.12.2010), entire text & US 2012/0077419 A1 & KR 10-2012-0025585 A	1-8
A	US 2004/0154230 A1 (Yuhu Wang), 12 August 2004 (12.08.2004), entire text & US 6645265 B1 & WO 2004/009726 A1	1-8



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

"I" 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
03 December, 2013 (03.12.13)

Date of mailing of the international search report
10 December, 2013 (10.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/074379

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101555387 A 14 October 2009 (14.10.2009), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2008-13716 A (National University Corporation Kumamoto University), 24 January 2008 (24.01.2008), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2002-356312 A (Degussa AG.), 13 December 2002 (13.12.2002), entire text & US 2002/0177311 A1 & EP 1243552 A1	1-8
A	JP 2003-277732 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 02 October 2003 (02.10.2003), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2004-2723 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 08 January 2004 (08.01.2004), entire text & US 2003/0186634 A1	1-8
A	JP 2012-11526 A (Admatechs Co., Ltd.), 19 January 2012 (19.01.2012), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2012-11525 A (Admatechs Co., Ltd.), 19 January 2012 (19.01.2012), entire text (Family: none)	1-8
A	WO 2012/101871 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 02 August 2012 (02.08.2012), entire text (Family: none)	1-8

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, B24D3/00(2006.01)i, C01F17/00(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K3/14, B24D3/00, C01F17/00, 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	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 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 2005/035688 A1 (KOREA INSTITUTE OF CERAMIC ENGINEERING & TECHNOLOGY) 2005.04.21, 全文 & KR 10-2005-0034913 A	1-8
A	WO 2010/139603 A1 (BASF SE) 2010.12.09, 全文 & US 2012/0077419 A1 & KR 10-2012-0025585 A	1-8
A	US 2004/0154230 A1 (Yuhu Wang) 2004.08.12, 全文 & US 6645265 B1 & WO 2004/009726 A1	1-8

☒ 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

0 3 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 0 . 1 2 . 2 0 1 3

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）

藤代 亮

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

4 V

3 8 5 0

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
A	CN 101555387 A 2009. 10. 14, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2008-13716 A (国立大学法人 熊本大学) 2008. 01. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2002-356312 A (デグサ アクチエンゲゼルシャフト) 2002. 12. 13, 全文 & US 2002/0177311 A1 & EP 1243552 A1	1-8
A	JP 2003-277732 A (触媒化成工業株式会社) 2003. 10. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2004-2723 A (触媒化成工業株式会社) 2004. 01. 08, 全文 & US 2003/0186634 A1	1-8
A	JP 2012-11526 A (株式会社アドマテックス) 2012. 01. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2012-11525 A (株式会社アドマテックス) 2012. 01. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2012/101871 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2012. 08. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-8