

(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12月12日(12.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/253205 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 21/304 (2006.01) C09G 1/02 (2006.01)
B24B 37/00 (2012.01) C09K 3/14 (2006.01)
C01B 33/152 (2006.01)

〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日
産化学株式会社材料科学研究所内 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/020948

(22) 国際出願日: 2024年6月7日(07.06.2024)

(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 2023-094939 2023年6月8日(08.06.2023) JP

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

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

(74) 代理人: 弁理士法人はなぶさ特許商標
事務所(HANABUSA PATENT & TRADEMARK
OFFICE); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河
台2丁目9番地 S R Dビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: POLISHING AGENT FOR GALLIUM OXIDE SUBSTRATES, AND POLISHING METHOD

(54) 発明の名称: 酸化ガリウム基板用研磨剤及び研磨方法

(57) Abstract: [Problem] The present invention addresses the problem of providing: a polishing composition for polishing a gallium oxide substrate at a high polishing rate; and a polishing method for the same. [Solution] The present invention provides a polishing composition for gallium oxide substrates, the polishing composition containing silica particles, water, and polyvalent anions. The content of the polyvalent anions is 0.002 mole/liter or less in the polishing composition. The polyvalent anions include at least one kind of polyvalent anions selected from the group consisting of sulfate ions, oxalate ions, citrate ions, and phosphate ions. The polishing composition for gallium oxide substrates additionally contains monovalent anions, and the content of the monovalent anions is 0.04 mole/liter or less in the polishing composition. The monovalent anions include at least one kind of monovalent anions selected from the group consisting of nitrate ions, chloride ions, bromide ions, chlorate ions, bromide ions, acetate ions, formate ions, propionate ions, and butyrate ions. The polishing composition for gallium oxide substrates has a pH of 5.0 to 9.5 inclusive.

(57) 要約: 【課題】酸化ガリウム基板を高い研磨速度で研磨する研磨用組成物と、その研磨方法を提供する。【解決手段】シリカ粒子と水と多価アニオンとを含む酸化ガリウム基板の研磨用組成物であって、該多価アニオンの含有量が該研磨用組成物中で0.002モル／リットル以下である、上記研磨用組成物。多価アニオンが硫酸イオン、シュウ酸イオン、クエン酸イオン、及びリン酸イオンからなる群より選ばれる少なくとも1種の多価アニオンを含む多価アニオンである。1価アニオンをさらに含み、該1価アニオンの含有量が該研磨用組成物中で0.04モル／リットル以下である。1価アニオンが硝酸イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、塩素酸イオン、臭化物イオン、酢酸イオン、ギ酸イオン、プロピオン酸イオン、及び酪酸イオンからなる群より選ばれる少なくとも1種の1価アニオンを含む1価アニオンである研磨用組成物。pHが5.0以上9.5以下である。

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：酸化ガリウム基板用研磨剤及び研磨方法

技術分野

[0001] 本発明は酸化ガリウム等の酸化物系基板の研磨用組成物に関する。

背景技術

[0002] シリコンに代わるパワーデバイス用基板として、炭化ケイ素、窒化ガリウム、酸化ガリウム等の化合物半導体基板が提案されている。中でも酸化ガリウムは、絶縁破壊電界の大きさと結晶成長のコストに関して優れている。化合物半導体基板は研磨を含む工程を経て製造される。研磨工程においては研磨速度の向上による生産性向上が求められている。酸化ガリウムはへき開性が強いことから、破損防止のために小さな摩擦抵抗で研磨することも求められる。

[0003] 特許文献1には酸化ガリウム向けに砥粒と水とを含む研磨用組成物が記載されている。実施例ではコロイダルシリカと脱イオン水とを含む研磨用組成物の記載がある。市販のコロイダルシリカはアニオンを含む物が多いが、そのアニオンの有無や量、種類は本文献において特に記載されていない。

[0004] 特許文献2には二酸化マンガンの粒子と水とを含む酸化ガリウム基板の研磨スラリーが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：WO2020/67057

特許文献2：WO2020/194944

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は酸化ガリウム基板を高い研磨速度で研磨する研磨用組成物と、その研磨方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は第1観点として、シリカ粒子と水と多価アニオンとを含む酸化ガリウム基板の研磨用組成物であって、該多価アニオンの含有量が該研磨用組成物中で0.002モル／リットル以下である、上記研磨用組成物、

第2観点として、多価アニオンが硫酸イオン、シュウ酸イオン、クエン酸イオン、及びリン酸イオンからなる群より選ばれる少なくとも1種の多価アニオンである第1観点到記載の研磨用組成物、

第3観点として、1価アニオンをさらに含み、該1価アニオンの含有量が該研磨用組成物中で0.04モル／リットル以下である、第1観点到記載の研磨用組成物、

第4観点として、1価アニオンが硝酸イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、塩素酸イオン、臭素酸イオン、酢酸イオン、ギ酸イオン、プロピオン酸イオン、及び酪酸イオンからなる群より選ばれる少なくとも1種の1価アニオンである第3観点的いずれか一つに記載の研磨用組成物、

第5観点として、1価アニオンが硝酸イオン、塩化物イオン、及び酢酸イオンからなる群より選ばれる少なくとも1種の1価アニオンである第3観点的いずれか一つに記載の研磨用組成物、

第6観点として、pHが5.0以上9.5以下である、第1観点到記載の研磨用組成物、

第7観点として、該シリカ粒子の平均一次粒子径が5～100nmである第1観点到記載の研磨用組成物、

第8観点として、該シリカ粒子の平均二次粒子径が30nm～150nmである、第1観点到記載の研磨用組成物、

第9観点として、該シリカ粒子の真密度が2.15g/cm³～2.30g/cm³である、第1観点到記載の研磨用組成物、

第10観点として、該シリカ粒子の200℃～700℃加熱減量率が3.0%以下である、第1観点到記載の研磨用組成物、

第11観点として、下記(A)乃至(C)工程：

(A)工程：水性シリカゾルを準備する工程、

(B) 工程：(A) 工程で得られた水性シリカゾルを強酸性イオン交換樹脂に接触し酸性シリカゾルを得る工程、

(C) 工程：(B) 工程で得られた 酸性シリカゾルにアルカリ金属水酸化物又はアンモニアで pH 調整する工程、を含む第 1 観点乃至第 10 観点のいずれか一つに記載の研磨用組成物の製造方法、

第 12 観点として、(A) 工程の水性シリカゾルがケイ酸アルカリ水溶液からアルカリ金属を除去して得られた活性ケイ酸水溶液を加熱して製造されたものである第 11 観点に記載の研磨用組成物の製造方法、

第 13 観点として、更に (D) 工程：

(D) 工程：(C) 工程で得られた研磨用組成物を陰イオン交換を行う工程を付加する第 11 観点に記載の研磨用組成物の製造方法、

第 14 観点として、更に (D) 工程：

(D) 工程：(C) 工程で得られた研磨用組成物に陰イオン交換を行う工程を付加する第 12 観点に記載の研磨用組成物の製造方法、

第 15 観点として、 下記 (A)、(B)、(E) 及び (F) 工程：

(A) 工程：水性シリカゾルを準備する工程、

(B) 工程：(A) 工程で得られた水性シリカゾルを強酸性イオン交換樹脂に接触し酸性シリカゾルを得る工程、

(E) 工程：(B) 工程で得られた酸性シリカゾルに陰イオン交換を行い、アルカリ性シリカゾルを得る工程、

(F) 工程：(E) 工程で得られたアルカリ性シリカゾルに 1 価の酸を加え pH 調整する工程、を含む第 1 観点乃至第 10 観点のいずれか 1 つに記載の研磨用組成物の製造方法、

第 16 観点として、(A) 工程の水性シリカゾルがケイ酸アルカリ水溶液からアルカリ金属を除去して得られた活性ケイ酸水溶液を加熱して製造されたものである第 15 観点に記載の研磨用組成物の製造方法、

第 17 観点として、第 1 観点乃至第 10 観点のいずれか一つに記載の研磨用組成物を用いて酸化ガリウム基板を研磨する工程を含む、酸化ガリウム基

板の研磨方法、及び

第18観点として、酸化ガリウム基板の研磨速度が $3.0\mu\text{m}/\text{時間} \sim 10.0\mu\text{m}/\text{時間}$ である第17観点到記載の酸化ガリウム基板の研磨方法である。

発明の効果

[0008] 酸化ガリウムをパワーデバイス用基板として使用するには精密研磨加工が必要であり、被研磨物の表面の凹凸や、化合物が原子レベルでの欠陥を生じさせることなく研磨することが必要である。また前工程由来の加工ダメージを除去するために、研磨加工により所定の厚みを除去する必要がある、その時間を短縮し加工ダメージと生産性を向上させるために、高い研磨速度で研磨加工を行うことが求められる。

[0009] シリカ粒子が水などの溶媒に分散された状態でコロイダルシリカと呼ばれ、シリカゾルとも称する。本発明は、水とシリカ粒子と多価アニオンとを含む研磨用組成物において、その特定の多価アニオンの量を一定以下にすることで、研磨速度を向上させることが可能であることを見出した。また更に特定の1価アニオンの量を一定以下にすることで、研磨速度を更に向上させることが可能であることを見出した。

[0010] 多価アニオン及び1価アニオンは研磨用組成物の原料の一つであるコロイダルシリカに含まれる場合が多いため、研磨用組成物のpH調整のために添加する酸又は塩を一定量以下にするだけでなく、アニオンの含有量が一定量以下であるコロイダルシリカを使用する、或いはアニオン交換樹脂等を用いてコロイダルシリカに含まれるアニオンの量を減らす等の手法により、研磨用組成物に含まれるアニオン量を一定以下に抑えることが重要である。

[0011] 本発明では酸化ガリウム基板を研磨する上で特定の多価アニオン及び特定の1価アニオンが研磨速度に影響を与えることが判明し、それらのイオンを特定量以下に減量することで高い研磨速度が得られることを見出した。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明はシリカ粒子と水と多価アニオンとを含む酸化ガリウム基板の研磨

用組成物であって、多価アニオンの含有量が該研磨用組成物中で0.002モル／リットル以下である、上記研磨用組成物である。

[0013] シリカ粒子が水に分散され、コロイダルシリカ粒子である場合は、シリカゾル中の水が研磨用組成物に用いることができる。また、シリカゾルに水を添加して研磨組成物中の水として利用することができる。

[0014] 研磨組成物中のシリカ粒子は0.1～50質量%の範囲で含有することができるが、酸化ガリウム基板の研磨に使用する場合は1～40質量%、5～40質量%、5～35質量%、5～30質量%、10～30質量%、又は10～25質量%の範囲で使用することができる。

多価アニオンとしては硫酸イオン、シュウ酸イオン、クエン酸イオン、及びリン酸イオン、亜硫酸イオン、炭酸イオン、亜リン酸イオン、ホウ酸イオン、マロン酸イオン、及び酒石酸イオンからなる群より選ばれる少なくとも1種の多価アニオンを挙げることができる。

多価アニオンとして、硫酸イオン、シュウ酸イオン、クエン酸イオン、及びリン酸イオンが研磨速度に影響を与えることが判り研磨組成物中でのこれらの多価アニオンの含有量を一定量以下に低減することが好ましい。

[0015] 上記多価アニオンの含有量は0.002モル／リットル以下であることが高研磨速度を得る上で好ましい。上記多価アニオンの含有量の上限値は0.001モル／リットル以下、0.0008モル／リットル以下、又は0.0006モル／リットル以下の範囲を有することができる。またシリカゾルの安定性を得る上で、上記多価アニオンの含有量は0.000001モル／リットル以上が好ましく、下限値は0.000002モル／リットル以上、0.000003モル／リットル以上、0.000005モル／リットル以上、又は0.000007モル／リットル以上、0.00001モル／リットル以上の範囲を有することができる。

[0016] 更に該研磨用組成物は1価アニオンを含み、1価アニオンの含有量が該研磨用組成物中で0.04モル／リットル以下である上記研磨用組成物とすることが好ましい。

- [0017] 1価アニオンが硝酸イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、塩素酸イオン、臭素酸イオン、酢酸イオン、ギ酸イオン、プロピオン酸イオン、酪酸イオン、硫酸水素イオン、及び炭酸水素イオンからなる群より選ばれる少なくとも1種の1価アニオンを挙げることができる。更に1価アニオンが硝酸イオン、塩化物イオン、及び酢酸イオンからなる群より選ばれる少なくとも1種の1価アニオンを挙げることができる。
- [0018] 1価のアニオンの含有量が0.04モル／リットル以下であることが好ましい。また高い研磨速度を得る上で、1価のアニオンの含有量の上限値は0.03モル／リットル以下、0.02モル／リットル以下、又は0.01モル／リットル以下の範囲を有することができる。またシリカゾルの安定性を得る上で、1価のアニオンの含有量は0.00001モル／リットル以上、0.0001モル／リットル以上、0.001モル／リットル以上、又は0.002モル／リットル以上の範囲を有することができる。
- [0019] 上記研磨用組成物のpHは5.0以上9.5以下であることが、高研磨速度を得る上で好ましい。pHの上限値は9.1、9.0、8.9、8.8、又は8.7の範囲を有することができる。またpHの下限値は6.0、6.2、6.5、6.8、又は7.0の範囲を有することができる。
- [0020] 上記シリカ粒子の該シリカ粒子の平均二次粒子径が30nm以上であることが、高い研磨速度を得る上で好ましい。平均二次粒子径の下限値は50nm、55nm、又は60nmの範囲を有することができる。また高い研磨品質を得る上で、上記シリカ粒子の平均二次粒子径は500nm未満が好ましく、上限値は300nm、200nm、又は150nmの範囲を有することができる。
- [0021] 上記シリカ粒子の平均二次粒子径 (D_{DLS}) は、動的光散乱法によって測定されるシリカ粒子の粒度分布から求めることができる。動的光散乱法は、レーザー光をシリカ粒子に照射し、得られた散乱光の散乱強度がシリカ粒子の粒子径によって変わることを利用して、散乱強度から粒度分布を求める方法である。

- [0022] 動的光散乱法によってシリカ微粒子の粒度分布を測定するために使用される測定装置としては、例えば、動的光散乱粒度分布測定装置（Malvern Panalytical社製）を挙げることができる。
- [0023] 本件の研磨組成物に含まれるシリカ粒子の平均一次粒子径（ D_{BET} ）は、窒素ガス吸着法（BET法）を用いて測定した表面積（又は比表面積）から算出した球相当粒子径（nm）を平均一次粒子径として測定することが可能である。
- [0024] 窒素ガス吸着法（BET法）によってシリカ粒子の平均一次粒子径を測定するために使用される装置としては、窒素ガス吸着法比表面積測定装置（Quantachrome社製Monosorb）を挙げることができる。具体的には、上記の装置で得られた窒素吸着法で測定される比表面積 S （ m^2/g ）と球相当粒子径の式（ $D_{\text{BET}} = 2720/S$ ）から得られた数値をBET法で測定される平均一次粒子径（ D_{BET} ）とした。
- [0025] 上記多価のアニオン及び1価アニオンの含有量は、イオンクロマトグラフィーを用いて求めることができる。
- [0026] 本発明はさらに上記シリカ粒子の真密度が $2.15 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましい。高い研磨速度を得る上で、上記シリカ粒子の真密度の下限値は $2.16 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、 $2.17 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、 $2.18 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、又は $2.19 \text{ g}/\text{cm}^3$ の範囲を有することができる。また上限値は $2.30 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、 $2.28 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、 $2.26 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、又は $2.25 \text{ g}/\text{cm}^3$ の範囲を有することができる。
- [0027] 上記シリカ粒子の真密度は、相当量のシリカ微粒子の体積とその質量を測定できる測定装置によって算出することができる。
- [0028] シリカ粒子の体積とその質量を測定し、その測定値から真密度を算出するために使用される密度測定装置としては、例えば、乾式自動密度測定装置（AccuPyc II TEC、マイクロメリティックス製）を挙げることができる。この密度計を用いた場合、所定量のシリカ粒子を密度計内に入れて真密度を自動測定することができる。

[0029] 本発明はさらに上記シリカ粒子の200℃～700℃加熱減量率が3.0%以下であることが好ましい。高い研磨速度を得る上で、上記シリカ粒子の700℃加熱減量率の上限値は2.0%、又は1.8%の範囲を有することができ、下限値は0.6%、0.8%、1.0%、1.2%、又は1.4%の範囲を有することができる。

[0030] 上記シリカ粒子の加熱減量率は、示差熱・熱重量同時測定法（TGDTA）によって測定することができる。

[0031] 示差熱・熱重量同時測定法によってシリカ粒子の加熱減量を測定するために使用される測定装置としては、例えば、熱重量示差熱分析装置（商品名TG-DTA2000SA、Bruker社製）を挙げることができる。

[0032] 上述の真密度、加熱減量の測定には本件の研磨組成物に含まれるコロイダルシリカ分散液から取り出したシリカ粒子（シリカ粉末）を用いることができる。

当該シリカ粒子（シリカ粉末）は当該コロイダルシリカを乾燥することで得られる。乾燥方法としては、特に限定されない。具体的な乾燥方法としては、熱風乾燥、送風乾燥、遠赤外線加熱乾燥、除湿空気乾燥、自然乾燥（天日乾燥を含む）、真空減圧乾燥、間接加熱乾燥、マイクロ波加熱乾燥、真空凍結乾燥などが挙げられる。1種又は2種以上の乾燥方法を組み合わせて行うことができる。

[0033] また、上述の乾燥工程に関して、前処理として、当該コロイダルシリカ分散液を強酸型陽イオン交換樹脂及び／又は強塩基型陰イオン交換樹脂、更に弱酸型（カルボン酸型）キレート樹脂及び／又は弱塩基型（アミン型）キレート樹脂に接触させることにより、当該コロイダルシリカ分散液から金属カチオンなどの不純物を取り除くことが可能である。

[0034] 尚、強アルカリ水溶液を通液して水酸基型に変換した陰イオン交換樹脂を用いることができ、強酸型陽イオン交換樹脂としては、例えばダウ・ケミカル社製、商品名アンバーライトIR-120B、アンバージェット1020、DOWEX MARATHON、三菱ケミカルホールディングス社製

、商品名ダイヤイオンSK104、ダイヤイオンPK208、住化ケムテック社製、商品名デュオライトC20J等が挙げられる。強塩基型陰イオン交換樹脂としては、例えばダウ・ケミカル社製、商品名アンバーライトIRA400J、アンバーライトIRA410J、アンバージェット4400、三菱ケミカルホールディングス社製、商品名ダイヤイオンSA10A、ダイヤイオンSA20A、住化ケムテック社製、商品名デュオライトUBA120等が挙げられる。

[0035] 当該コロイダルシリカ分散液は、 SiO_2 の固形分濃度が1～50質量%であることが好ましい。高い研磨速度を得る上で、上記 SiO_2 の固形分濃度の下限値は2質量%、5質量%、10質量%、15質量%、20質量%の範囲を有することができる。また粒子の分散安定性を得る上で、上記 SiO_2 の固形分濃度の上限値は40質量%、35質量%、30質量%、25質量%の範囲を有することができる。

[0036] 上記シリカ粒子の粒子形状の異形度を示す形状パラメータSF1は、小さい方が研磨時の基板と研磨パッドの間の摩擦係数が小さくなり、基板の割れるリスクが低減される。摩擦係数を小さくする観点から、SF1は1.60未満が好ましく、SF1の上限値は1.53、1.35、1.30、1.25、1.22、1.19、又は1.18の値を取ることができる。

[0037] 上記シリカ粒子の粒子形状の異形度を示す形状パラメータ $\text{SF1}_{>25}$ は、大きい方が研磨速度が高くなる。研磨速度を高くする観点から、 $\text{SF1}_{>25}$ は1.16以上が好ましく、1.23以上、又は1.25以上が更に好ましく、1.30以上が更に好ましく、1.40以上が更に好ましい。

[0038] (透過型電子顕微鏡画像解析による粒子径、形状係数の測定)

上記形状係数SF1は、(粒子の最大径を直径とする円の面積) / (投影面積) として求められる。即ち、

[0039] $\text{SF1} = (\text{DL}^2 \times \pi / 4) / S$ 式(1)

である。

[0040] DLは粒子の最大径nmであり、透過型電子顕微鏡写真から求められるシ

リカ粒子の最大長（nm）であり、画像の周上の任意の2点間のうち最大の長さである。Sは、そのシリカ粒子の投影面積（nm²）である。詳細には倍率1万倍、又は3万倍で撮影した透過型電子顕微鏡写真を電子データで画像解析装置（株式会社ニレコ製、商品名LUZEX）に解像度146dpiで取り込み、シリカ粒子の占める画素数から面積に換算したものを投影面積としている。例えば、1万倍の写真においては、1画素の一辺の長さは17.8nmとなり、従って1画素当たりの面積は319nm²と換算される。また、3万倍の写真においては、1画素の一辺の長さは6.0nmとなり、従って、1画素当たりの面積は36nm²と換算される。SF1は、画像解析装置で認識した2000個の粒子について、それぞれ最大長DLと投影面積Sを求め、粒子それぞれについて、前記式の計算値を算出し、それらの平均値をSF1とした。

[0041] 上記形状係数 $SF1_{>25}$ は、円相当径25nm以上の粒子のSF1の平均値である。すなわち、上記の透過型電子顕微鏡写真の画像解析により求められる円相当径が25nm以上の粒子のみを抽出し、それらのSF1の平均値を算出することにより求められる。円相当径とは、シリカ粒子の投影面積S（nm²）と同じ投影面積を持つ真円の直径（nm）である。即ち、

[0042] $D = 2 \times (S / \pi)^{0.5}$ 式（2）

である。

[0043] 本願の研磨用組成物に用いられるコロイダルシリカ分散液としては、アルコキシド法によるシリカゾルも使用できるが、ケイ酸アルカリ水溶液からアルカリ金属イオンを除去して得られたケイ酸水溶液を加熱して得られたシリカ粒子を含むシリカゾルが好適に使用できる。アルコキシド法によるシリカゾルは典型的には上記真密度が2.15g/cm³未満、上記加熱減量率が2.0%以上である。

[0044] 本発明の研磨用組成物にはpH調整のためにpH調整剤を添加することができる。pH調整剤は酸性水性シリカゾルにアルカリ性物質を添加して、pH5.0～9.5、又はpH6.0～9.5、又はpH6.0～9.1、又

は6.0～9.0、又は6.0～8.9、又は6.5～8.8、又は7.0～8.7に調整することができる。

[0045] アルカリ性物質としてはアルカリ金属水酸化物又はアンモニアであり、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアが好ましく用いられ、例えば0.1～30質量%水溶液で添加することができる。

[0046] 本発明の研磨用組成物は水溶性化合物を用いることができる。水溶性化合物としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等のカルボン酸基を有するモノマー、及びそれらの重合物としてポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、そしてそれらの塩類としてポリアクリル酸アンモニウム、ポリアクリル酸カリウム、ポリメタクリル酸アンモニウム、ポリメタクリル酸カリウムが挙げられる。また、アルギン酸、ペクチン酸、カルボキシメチルセルロース、ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリアミド酸、ポリアミド酸アンモニウム、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、グリセリン、ポリグリセリン、ポリビニルアルコール、又はカルボキシル基若しくはスルホン酸基変性ポリビニルアルコールを用いることができる。

水溶性化合物はシリカ粒子に対して0.01～10質量%の割合で含有することができる。

[0047] 本発明の研磨組成物に用いられるシリカ粒子は、シリカゾルとして使用することができる。

上記研磨組成物は下記（A）乃至（C）工程を含む製造方法により製造される。

（A）工程：水性シリカゾルを準備する工程、

（B）工程：（A）工程で得られた水性シリカゾルを強酸性イオン交換樹脂に接触し酸性シリカゾルを得る工程、

（C）工程：（B）工程で得られた酸性シリカゾルにアルカリ金属水酸化物又はアンモニアでpH調整する工程、を含み製造することができる。

[0048] （A）工程に使用する水性シリカゾルは例えば下記（a1）～（a4）のいずれかの方法で得ることができる。

(a 1) 工程：ケイ酸ナトリウム水溶液をイオン交換し、アルカリ金属イオンを除去して得られた活性ケイ酸水溶液を加熱処理して得られるシリカゾル、

(a 2) 工程：アルコキシシランの加水分解により得られるシリカゾル、

(a 3) 工程：シリカパウダーを水性媒体中で湿式粉砕する方法により得られるシリカゾル、

(a 4) 工程：四塩化珪素の火炎中での燃焼加水分解によって得られるシリカパウダーを水性媒体に分散する方法で得られたシリカゾル。

[0049] (a 1) 工程の方法は、活性ケイ酸を得る工程 (a-1)、活性ケイ酸を加熱し整粒する工程 (a-11)、得られたシリカゾルを濃度調整する工程 (a-111) に大別することができる。

[0050] 活性ケイ酸を得る工程 (a-1) は、シリカ以外の金属酸化物をシリカに対し、300～500000 ppm の比率に含有する水溶性のアルカリ金属ケイ酸塩がこのケイ酸塩に由来する SiO_2 分として、0.5～10.0 質量%、又は 1～6 質量% の濃度に溶解しているアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液を、水素型強酸性陽イオン交換樹脂と接触させることにより SiO_2 濃度 1～6 質量% の活性ケイ酸の水溶液を生成させ、この生成液を回収する工程である。

[0051] 活性ケイ酸を加熱し整粒する工程 (a-11) は、以下の (a-11-1)、(a-11-11) 工程が挙げられる。

(a-11-1) 工程：(a-1) 工程で回収された活性ケイ酸の水溶液に、アルカリ金属水酸化物、アンモニア、及び有機塩基からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を含む水溶液を安定化剤として添加し、0.5～10.0 質量%、又は 1～6 質量% の SiO_2 濃度と 7～9 の pH を有する安定化された活性ケイ酸の水溶液を生成させる工程、又は無機酸、及び有機酸からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を安定化剤として添加し、0.5～10.0 質量%、又は 1～6 質量% の SiO_2 濃度と 1～4 の pH を有する安定化された活性ケイ酸の水溶液を生成させる工程である。

- [0052] (a-11-11) 工程: (a-11-1) 工程で回収された活性ケイ酸の水溶液に、アルカリ金属水酸化物、アンモニア、又は有機塩基からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を含む水溶液を加えることにより得られるケイ酸塩化合物を含む水溶液、又はこの水溶液を濃縮又は希釈することにより得られる pH 10~12.5、及び SiO₂ 濃度 0.1~8 質量%を有するケイ酸塩化合物を含む水溶液を生成させる工程を含む。
- [0053] 更に、上記の方法で生成させたケイ酸塩化合物を含む水溶液に対して、上記 (a-1)、又は (a-11-1) 工程と同様にして得られた活性ケイ酸の水溶液を、得られる混合液の温度を 110~150℃未満、又は 110~145℃、又は 110~140℃、又は 110~135℃、又は 110~130℃に保って充分な攪拌下に、この混合液中の pH が 9~12 になるまで 1~30 時間の間に供給する工程が挙げられる。
- [0054] 得られたシリカゾルを濃度調整する工程 (a-111) は、シリカゾルを 10~50 質量%まで濃縮する工程であるが、濃縮前後で不純物の除去を行うことができる。この工程 (a-111) は必須ではないが所望により行われる。
- [0055] (B) 工程では水性シリカゾルを水素型強酸性陽イオン交換樹脂と接触させることができる。
- [0056] (C) 工程では (B) 工程で得られた酸性シリカゾルはその pH が 6.0~9.5、又は 6.0~9.1、又は 6.0~9.0 になるようにアルカリ金属水酸化物又はアンモニアを加えることにより、10~50 質量%、又は 30~50 質量%の SiO₂ 濃度を有し、シリカ以外の多価金属酸化物を実質的に含まず、そしてコロイダルシリカの平均一次粒子径が 5~100 nm である安定な水性シリカゾルを生成させる工程が挙げられる。これらのシリカゾルは研磨用組成物にするために、0.1~50 質量%の範囲で含有することができるが、水を添加してシリカ濃度調整することにより酸化ガリウム基板の研磨に使用する場合は 0.1~40 質量%、1~40 質量%、5~40 質量%、5~35 質量%、5~30 質量%、10~30 質量%、又は 10~

2.5質量%の範囲で使用する事ができる。

[0057] 更に、(C)工程で得られた研磨用組成物が、陰イオン交換を行う付加の(D)工程に処理されることが出来る。

[0058] また、上記研磨組成物は下記(A)、(B)、(E)及び(F)工程を含む製造方法により製造される。

(A)工程：水性シリカゾルを準備する工程、

(B)工程：(A)工程で得られた水性シリカゾルを強酸性イオン交換樹脂に接触し酸性シリカゾルを得る工程、

(E)工程：(B)工程で得られた酸性シリカゾルに陰イオン交換を行い、アルカリ性シリカゾルを得る工程、

(F)工程：(E)工程で得られたアルカリ性シリカゾルに1価の酸を加えてpH調整する工程、を含み製造することが出来る。

[0059] 本発明は上記研磨用組成物を用いて酸化ガリウム基板を研磨する工程を含む、酸化ガリウム基板の研磨方法である。

[0060] 上記研磨方法では、酸化ガリウム基板の研磨速度が $3.0\mu\text{m}/\text{時間} \sim 10.0\mu\text{m}/\text{時間}$ 、又は $4.0\mu\text{m}/\text{時間} \sim 10.0\mu\text{m}/\text{時間}$ とすることができる。

実施例

[0061] (DLS法(動的光散乱法)による平均二次粒子径：DLS粒子径とも称する)

粒子径測定装置 ゼータサイザーナノ(Malvern Panalytical社製)を用い、動的光散乱法によりシリカゾルの平均二次粒子径を求めた。また、平均二次粒子径は、動的光散乱法により測定されるZ平均粒子径を採用した。

[0062] (加熱乾燥粉末サンプルの作製)

シリカゾル(SiO_2 濃度40質量%)25.0gに純水75.0gを添加し、 SiO_2 濃度を10質量%に調整したシリカゾルサンプルを作製した。次いで得られたシリカゾルサンプルを水素型強酸性陽イオン交換樹脂アンバー

ライト（商品名）IR-120B、及び水酸基型強塩基性陰イオン交換樹脂アンバーライト（商品名）IRA-410を用いて、可能な限り陽イオンと陰イオンを除去した後、電気炉（商品名DX302、ヤマト科学株式会社製）を用いて大気雰囲気下290℃で1時間加熱し乾燥させた。乾燥後の粉末をメノー乳鉢で十分すりつぶすことにより、加熱乾燥粉末サンプルを得た。

[0063]（凍結乾燥粉末サンプルの作製）

シリカゾル（SiO₂濃度40質量%）25.0gに純水75.0gを添加し、SiO₂濃度を10質量%に調整したシリカゾルサンプルを作製した。次いで得られたシリカゾルサンプルを水素型強酸性陽イオン交換樹脂アンバーライト（商品名）IR-120B、及び水酸基型強塩基性陰イオン交換樹脂アンバーライト（商品名）IRA-410を用いて、可能な限り陽イオンと陰イオンを除去した後、凍結乾燥装置（商品名FDU-2100、東京理化工業株式会社製）を用いて圧力5Pa以下の真空化で凍結乾燥させた。乾燥後の粉末をメノー乳鉢で十分すりつぶすことにより、凍結乾燥粉末サンプルを得た。

[0064]（BET法（窒素ガス吸着法）による比表面積径：BET法による平均一次粒子径、BET粒子径とも称する）

各シリカゾルの上記加熱乾燥粉末を測定試料とした。比表面積測定装置商品名Monosorb（カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン合同会社製）を用い、窒素吸着法（BET法）により測定試料の比表面積値を測定し、得られた比表面積値より平均一次粒子径を求めた。

[0065]（pH測定）

pH測定結果から得られる値を示すものであり、pHメーター（東亜ディーケーケー社製商品名マルチ水質計MM-60R、商品名pH電極GST-5741C）を用いて測定した。

[0066]（真密度の測定）

各シリカゾルの上記加熱乾燥粉末を測定試料とした。乾式自動密度測定装置（商品名AccuPyc II TEC、マイクロメリティックス社製）

を用い、試料を 1 cm^3 セルの 8 割を満たすように入れて、その真密度を測定した。

[0067] (加熱減量率の測定)

熱重量示差熱分析装置 (商品名 T G - D T A 2 0 0 0 S A、B r u k e r 社製) を用いて、以下のようにしてシリカ粉末を室温から 700°C まで昇温させて加熱したときの加熱減量 (%) を測定した。

[0068] 各シリカゾルの上記凍結乾燥粉末をプラチナ製容器に所定量入れ、窒素雰囲気中で室温から 700°C まで、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で加熱した。なお、窒素ガスの流量は $100\text{ cc}/\text{分}$ とした。 200°C に到達した時点のサンプルの質量 $M1$ および 700°C に到達した時点でのサンプルの質量 $M2$ の値から、下記式を用いてシリカ粉末の加熱減量率を算出した。

[0069] 加熱減量率 (%) = $(M1 - M2) \div M1 \times 100$

[0070] (活性ケイ酸水溶液 (a1) の製造)

原料の水溶性アルカリ金属ケイ酸塩として、J I S 3 号のケイ酸ナトリウム水溶液を用意した。このケイ酸ナトリウム水溶液の水以外の主な成分は、 SiO_2 は 28.8 質量%、 Na_2O は 9.47 質量%であった。上記ケイ酸ナトリウム水溶液 478 g を純水 2992 g に溶かし、ケイ酸ナトリウム水溶液 3500 g を調製した。次いで、上記ケイ酸ナトリウム水溶液を、水素型強酸性陽イオン交換樹脂アンバーライト I R - 1 2 0 B 充填のカラムに 1 時間当たりの空間速度 4.5 で通液した後、得られた活性ケイ酸水溶液 (a1) 3000 g を容器に回収した。

[0071] (合成例 A)

内容積 3 L の S U S 製耐圧容器に、攪拌機、加熱装置等が具備された反応装置が用いられた。活性ケイ酸水溶液 (a1) (SiO_2 分として 3.5 質量%)、10 質量%の水酸化カリウム水溶液、及び純水を用いて、 $\text{pH} = 11.1$ 、電気伝導度 $14.8\text{ mS}/\text{cm}$ に調整後、加熱によって容器内液温を $100 \sim 120^{\circ}\text{C}$ に調節した。容器内の温度が $100 \sim 120^{\circ}\text{C}$ に達した後、容器内を $100 \sim 120^{\circ}\text{C}$ に保ったまま、更に活性ケイ酸水溶液 (a1)

(SiO_2 分として3.5質量%)を供給液として、反応液のpHを11.0、電気伝導度3.6 mS/cmに達するまで、連続的に供給した。

引続き、得られた反応液を100～120℃に保ちながら1時間加熱を続け、コロイダルシリカを得た。

[0072] 得られたコロイダルシリカを、孔径約5 nmのポリサルホン製の管状限外ろ過膜が装着された市販の限外ろ過装置を用いて、室温で SiO_2 濃度40質量%となるまで濃縮し、コロイダルシリカA (pH10.8、硫酸イオン濃度2 ppm、 D_{DLS} 83 nm、 D_{BET} 28 nm、SF1は1.50、 $\text{SF1}_{>25}$ は1.50)とした。

[0073] (合成例B)

内容積3 LのSUS製耐圧容器に、攪拌機、加熱装置等が具備された反応装置が用いられた。日産化学株式会社製のコロイダルシリカ商品名ST-50T、10質量%の水酸化カリウム水溶液、及び純水を用いて、pH=11.2、電気伝導度3.7 mS/cmに調整後、加熱によって容器内液温を100～120℃に調節した。容器内の温度が100～120℃に達した後、容器内を100～120℃に保ったまま、更に活性ケイ酸水溶液(a1) (SiO_2 分として3.5質量%)を供給液として、反応液のpHを10.5、電気伝導度1.1 mS/cmに達するまで、連続的に供給した。

[0074] 引続き、得られた反応液を100～120℃に保ちながら1時間加熱を続け、コロイダルシリカを得た。

[0075] 得られたコロイダルシリカを、孔径約5 nmのポリサルホン製の管状限外ろ過膜が装着された市販の限外ろ過装置を用いて、室温で SiO_2 濃度40質量%となるまで濃縮し、コロイダルシリカB (pH10.5、硫酸イオン濃度46 ppm、 D_{DLS} 52 nm、 D_{BET} 33 nm、SF1は1.20、 $\text{SF1}_{>25}$ は1.20)とした。

[0076] (合成例C)

内容積3 LのSUS製耐圧容器に、攪拌機、加熱装置等が具備された反応装置が用いられた。合成例Bで得られたコロイダルシリカB、10質量%の

水酸化カリウム水溶液、及び純水を用いて、 $\text{pH} = 11.4$ 、電気伝導度 8.9 mS/cm に調整後、加熱によって容器内液温を $100 \sim 120^\circ\text{C}$ に調節した。容器内の温度が $100 \sim 120^\circ\text{C}$ に達した後、容器内を $100 \sim 120^\circ\text{C}$ に保ったまま、更に活性ケイ酸水溶液 (a1) (SiO_2 分として $3.0 \sim 4.0$ 質量%)、及び 10 質量%の水酸化カリウム水溶液を供給液として、反応液の pH を 10.7 、電気伝導度 1.7 mS/cm に達するまで、連続的に供給した。

[0077] 引続き、得られた反応液を $100 \sim 120^\circ\text{C}$ に保ちながら 1 時間加熱を続け、コロイダルシリカを得た。

[0078] 得られたコロイダルシリカを、孔径約 5 nm のポリサルホン製の管状限外ろ過膜が装着された市販の限外ろ過装置を用いて、室温で SiO_2 濃度 40 質量%となるまで濃縮し、コロイダルシリカ C ($\text{pH} 10.8$ 、硫酸イオン濃度 2 ppm 、 $D_{\text{DLS}} 102 \text{ nm}$ 、 $D_{\text{BET}} 62 \text{ nm}$ 、 $\text{SF} 1$ は 1.16 、 $\text{SF} 1_{>25}$ は 1.16) とした。

[0079] (合成例 D)

内容積 3 L の SUS 製耐圧容器に、攪拌機、加熱装置等が具備された反応装置が用いられた。活性ケイ酸水溶液 (a1) (SiO_2 分として 3.5 質量%)、 10 質量%の水酸化カリウム水溶液、及び純水を用いて、 $\text{pH} = 11.1$ 、電気伝導度 11.3 mS/cm に調整後、加熱によって容器内液温を $100 \sim 120^\circ\text{C}$ に調節した。容器内の温度が $100 \sim 120^\circ\text{C}$ に達した後、容器内を $100 \sim 120^\circ\text{C}$ に保ったまま、更に活性ケイ酸水溶液 (a1) (SiO_2 分として 3.5 質量%) を供給液として、反応液の pH を 11.0 、電気伝導度 3.3 mS/cm に達するまで、連続的に供給した。

[0080] 引続き、得られた反応液を $100 \sim 120^\circ\text{C}$ に保ちながら 1 時間加熱を続け、コロイダルシリカを得た。

[0081] 得られたコロイダルシリカを、孔径約 5 nm のポリサルホン製の管状限外ろ過膜が装着された市販の限外ろ過装置を用いて、室温で SiO_2 濃度 40 質量%となるまで濃縮し、コロイダルシリカ D ($\text{pH} 10.8$ 、硫酸イオン濃

度 6 ppm、 D_{DLS} 45 nm、 D_{BET} 19 nm、 $SF1$ は 1.51、 $SF1_{>25}$ は 1.64) とした。

[0082] (活性ケイ酸水溶液 (a2) の製造)

活性ケイ酸水溶液 (a1) (SiO_2 分として 3.2 質量%) に、安定化剤である硫酸の含有量が 0.313 質量%/ SiO_2 となるように 8% 硫酸水溶液を添加し、安定化された活性ケイ酸水溶液 (a2) を得た。

[0083] (合成例 E)

内容積 3 L の SUS 製耐圧容器に、攪拌機、加熱装置等が具備された反応装置が用いられた。上記安定化された活性ケイ酸水溶液 (a2) (SiO_2 分として 3.2 質量%)、10 質量%の水酸化カリウム水溶液、及び純水を用いて、 $pH = 11.0$ 、電気伝導度 10.1 mS/cm に調整後、加熱によって容器内液温を 110~130℃ に調節した。容器内の温度が 100~130℃ に達した後、容器内を 110~130℃ に保ったまま、更に安定化された活性ケイ酸水溶液 (a2) (SiO_2 分として 3.2 質量%) 供給液として、反応液の pH を 10.9、電気伝導度 3.5 mS/cm に達するまで、連続的に供給した。

[0084] 引続き、得られた反応液を 110~130℃ に保ちながら 2 時間加熱を続け、コロイダルシリカを得た。

[0085] 得られたコロイダルシリカを、孔径約 5 nm のポリサルホン製の管状限外ろ過膜が装着された市販の限外ろ過装置を用いて、室温で SiO_2 濃度 40 質量% となるまで濃縮し、コロイダルシリカ E (pH 9.8、硫酸イオン濃度 1100 ppm、 D_{DLS} 56 nm、 D_{BET} 20 nm、 $SF1$ は 1.52、 $SF1_{>25}$ は 1.57) とした。

[0086] (実験例 1)

合成例 A にて作製したコロイダルシリカ A を、水素型強酸性陽イオン交換樹脂アンバーライト IR-120B 充填のカラムに 1 時間当たりの空間速度 4.5 で通液した後、得られた酸性コロイダルシリカ A (+) を容器に回収した。

[0087] (実験例 2)

合成例 B にて作製したコロイダルシリカ B を、水素型強酸性陽イオン交換樹脂アンバーライト I R - 1 2 0 B 充填のカラムに 1 時間当たりの空間速度 4 . 5 で通液した後、得られた酸性コロイダルシリカ B (+) を容器に回収した。酸性コロイダルシリカ B (+) の入った容器に水酸基型強塩基性陰イオン交換樹脂アンバーライト (商品名) I R A - 4 1 0 を入れ、3 0 分間攪拌した後に I R A - 4 1 0 を # 1 0 0 ナイロンメッシュを用いて除去することで、陰イオンを除去したコロイダルシリカ B (+ -) を得た。

[0088] (実験例 3)

合成例 C にて作製したコロイダルシリカ C を、水素型強酸性陽イオン交換樹脂アンバーライト I R - 1 2 0 B 充填のカラムに 1 時間当たりの空間速度 4 . 5 で通液した後、得られた酸性コロイダルシリカ C (+) を容器に回収した。

[0089] (実験例 4)

合成例 D にて作製したコロイダルシリカ D を、水素型強酸性陽イオン交換樹脂アンバーライト I R - 1 2 0 B 充填のカラムに 1 時間当たりの空間速度 4 . 5 で通液した後、得られた酸性コロイダルシリカ D (+) を容器に回収した。

[0090] (実験例 5)

合成例 E にて作製したコロイダルシリカ E を、水素型強酸性陽イオン交換樹脂アンバーライト I R - 1 2 0 B 充填のカラムに 1 時間当たりの空間速度 4 . 5 で通液した後、得られた酸性コロイダルシリカ E (+) を容器に回収した。酸性コロイダルシリカ E (+) の入った容器に水酸基型強塩基性陰イオン交換樹脂アンバーライト (商品名) I R A - 4 1 0 を入れ、3 0 分間攪拌した後に I R A - 4 1 0 を # 1 0 0 ナイロンメッシュを用いて除去することで、陰イオンを除去したコロイダルシリカ E (+ -) を得た。

[0091] (実験例 6)

日産化学株式会社製商品名 S T - Y L (商品名スノーテックス Y L 、 p H

9. 6、シリカ濃度40質量%、硫酸イオン濃度1000ppm、 D_{DLS} 98nm、 D_{BET} 60nm、 $SF1_{1.25}$ 、 $SF1_{>25}$ 1.25)を水素型強酸性陽イオン交換樹脂アンバーライトIR-120B充填のカラムに1時間当たりの空間速度4.5で通液した後、得られた酸性コロイダルシリカYL(+)を容器に回収した。コロイダルシリカYL(+)の入った容器に水酸基型強塩基性陰イオン交換樹脂アンバーライト(商品名)IRA-410を入れ、30分間攪拌した後にIRA-410を#100ナイロンメッシュを用いて除去することで、陰イオンを除去したコロイダルシリカYL(+/-)を得た。

[0092] (実験例7)

実験例3にて作製したコロイダルシリカC(+)と日産化学株式会社製商品名ST-O(商品名スノーテックスO、pH2.6、シリカ濃度20質量%、硫酸イオン濃度1ppm未満、 D_{DLS} 19nm、 D_{BET} 12nm、 $SF1_{1.39}$)(コロイダルシリカO)を、シリカ固形分重量比で7:3の割合で混合することで、コロイダルシリカC(+)とコロイダルシリカOの混合物C(+)+Oを得た。

[0093] (実施例1)

実験例1にて作製したコロイダルシリカA(+)と、純水とを混合し攪拌してシリカ濃度22質量%とし、さらにpH8.4となる量の水酸化カリウム水溶液を攪拌下で添加し、さらに純水を加えてシリカ濃度20質量%に調製して、実施例1の研磨用組成物を製造した。

[0094] (実施例2)

実験例1にて作製したコロイダルシリカA(+)と、純水とを混合し攪拌してシリカ濃度22質量%とし、次いで硫酸(濃度8質量%)を硫酸イオン濃度 $0.28 \times 10^{-3}M$ となる量を攪拌下で添加し、さらに水酸化カリウム水溶液(濃度10質量%)をpH8.3となるようを攪拌下で添加し、さらに純水を加えてシリカ濃度20質量%、硫酸イオン濃度 $0.25 \times 10^{-3}M$ に調製して、実施例1の研磨用組成物を製造した。

[0095] (実施例3)

添加する硫酸の量を表1に示す濃度になるように変えた以外は実施例2と同様にして、実施例3の研磨用組成物を製造した。

[0096] (実施例4)

硫酸に代えてシュウ酸水溶液（濃度10質量%）を表1に示す濃度になるように加えた以外は実施例2と同様にして、実施例4の研磨用組成物を製造した。

[0097] 実施例5～実施例8についても、硫酸に代えて添加する酸の種類（硫酸（濃度8質量%）、シュウ酸水溶液（濃度10質量%）、塩酸（濃度3.7質量%）又は酢酸（濃度6質量%））と量を表2に示すとおりに変えた以外は実施例2と同様にして、各研磨用組成物を製造した。

[0098] (比較例1)

添加する硫酸の量を表1に示す濃度になるように変えた以外は実施例2と同様にして、比較例1の研磨用組成物を製造した。

[0099] (比較例2)

合成例Aにて作製したコロイダルシリカAと、純水とを混合し攪拌してシリカ濃度22質量%とし、次いで硫酸（濃度8質量%）pH8.4となる量を攪拌下で添加し、さらに純水を加えてシリカ濃度20質量%に調製し、比較例2の研磨用組成物を製造した。

[0100] 比較例3～比較例5についても、硫酸に代えて添加する酸の種類（シュウ酸水溶液（濃度10質量%）、クエン酸水溶液（濃度10質量%）、リン酸（濃度9.8質量%）と量を表1に示すとおりにした以外は比較例2と同様にして、各研磨用組成物を製造した。

[0101] 実施例9～実施例11についても、硫酸に代えて添加する酸の種類と量を表2に示すとおりにした以外は比較例2と同様にして、各研磨用組成物を製造した。

[0102] 実施例12～実施例15についても、添加する水酸化カリウム水溶液の量を表3に示すpHとなる量に変えた以外は実施例1と同様にして、各研磨用

組成物を製造した。

[0103] (実施例 16)

実験例 1 にて作製したコロイダルシリカ A (+) と、純水とを混合し攪拌してシリカ濃度 12 質量%とし、さらに水酸化カリウム水溶液を pH 8.4 となるよう攪拌下で添加し、さらに純水を加えてシリカ濃度 10 質量%に調製して、実施例 1 の研磨用組成物を製造した。

[0104] (実施例 17)

実験例 1 にて作製したコロイダルシリカ A (+) と、純水とを混合し攪拌してシリカ濃度 32 質量%とし、次いで硝酸を硝酸イオン濃度 $0.38 \times 10^{-3} \text{M}$ となるよう攪拌下で添加し、さらに水酸化カリウム水溶液を pH 8.1 となるよう攪拌下で添加し、さらに純水を加えてシリカ濃度 30 質量%に調製して、実施例 17 の研磨用組成物を製造した。

[0105] (実施例 18)

実験例 5 にて作製したコロイダルシリカ E (+) と、純水とを混合し攪拌してシリカ濃度 22 質量%とし、次いで硝酸を硝酸イオン濃度 $0.38 \times 10^{-3} \text{M}$ となるよう攪拌下で添加し、さらに pH 8.3 となる量の水酸化カリウム水溶液を攪拌下で添加し、さらに純水を加えてシリカ濃度 20 質量%、硝酸イオン濃度 $0.36 \times 10^{-3} \text{M}$ に調製して、実施例 18 の研磨用組成物を製造した。

[0106] (実施例 19)

実験例 6 にて作製したコロイダルシリカ YL (+) と、純水とを混合し攪拌してシリカ濃度 22 質量%とし、次いで硝酸を硝酸イオン濃度 $0.51 \times 10^{-3} \text{M}$ となるよう攪拌下で添加し、さらに水酸化カリウム水溶液を pH 8.6 となるよう攪拌下で添加し、さらに純水を加えてシリカ濃度 20 質量%、硝酸イオン濃度 $0.46 \times 10^{-3} \text{M}$ に調製して、実施例 19 の研磨用組成物を製造した。

[0107] (実施例 20)

実験例 2 にて作製したコロイダルシリカ B (+) と、純水とを混合し攪

拌してシリカ濃度 22 質量%とし、次いで硝酸を硝酸イオン濃度 $0.20 \times 10^{-3} \text{ M}$ となるよう攪拌下で添加し、さらに水酸化カリウム水溶液を pH 8.4 となるよう攪拌下で添加し、さらに純水を加えてシリカ濃度 20 質量%、硝酸イオン濃度 $0.18 \times 10^{-3} \text{ M}$ に調製して、実施例 19 の研磨用組成物を製造した。

[0108] 実施例 21～実施例 24 についても、コロイダルシリカの種類と水酸化カリウム水溶液添加後の pH を表 4 に示すとおりに変えた以外は実施例 1 と同様に、各研磨用組成物を製造した。

[0109] なお、実施例 1 及び実施例 5～23 に含まれる微量の硫酸イオン $0.01 \times 10^{-3} \text{ M}$ は全て原料のコロイダルシリカ A 由来で、追加での添加ではない。そして、表 4 中の PL-3 は市販のアルコキシド法コロイダルシリカ、商品名 PL-3（扶桑化学工業（株）製）を示し、C（+）+O はコロイダルシリカ C（+）とコロイダルシリカ O の混合物を示した。

[0110] [表1]

表 1

	コロイダルシリカ	SiO ₂ (%)	pH	アニオン①		アニオン②	
				種類	濃度 ($\times 10^{-3} \text{ M}$)	種類	濃度 ($\times 10^{-3} \text{ M}$)
実施例 1	A(+)	20	8.4	SO ₄ ²⁻	0.01	-	-
実施例 2	A(+)	20	8.3	SO ₄ ²⁻	0.25	-	-
実施例 3	A(+)	20	8.4	SO ₄ ²⁻	0.60	-	-
実施例 4	A(+)	20	8.4	シュウ酸	0.18	SO ₄ ²⁻	0.01
比較例 1	A(+)	20	8.3	SO ₄ ²⁻	2.35	-	-
比較例 2	A	20	8.4	SO ₄ ²⁻	22.13	-	-
比較例 3	A	20	8.4	シュウ酸	21.96	SO ₄ ²⁻	0.01
比較例 4	A	20	8.4	クエン酸	14.65	SO ₄ ²⁻	0.01
比較例 5	A	20	8	リン酸	23.01	SO ₄ ²⁻	0.01

[0111]

[表2]

表 2

	コロイダルシリカ	SiO2 (%)	pH	アニオン①		アニオン②	
				種類	濃度 (×10 ⁻³ M)	種類	濃度 (×10 ⁻³ M)
実施例 5	A(+)	20	8.2	NO ₃ ⁻	4.56	SO ₄ ²⁻	0.01
実施例 6	A(+)	20	8.2	NO ₃ ⁻	9.11	SO ₄ ²⁻	0.01
実施例 7	A(+)	20	8.3	Cl ⁻	3.18	SO ₄ ²⁻	0.01
実施例 8	A(+)	20	8.4	酢酸	3.83	SO ₄ ²⁻	0.01
実施例 9	A	20	8.3	NO ₃ ⁻	44.07	SO ₄ ²⁻	0.01
実施例 10	A	20	8.4	Cl ⁻	42.34	SO ₄ ²⁻	0.01
実施例 11	A	20	8.4	酢酸	43.67	SO ₄ ²⁻	0.01

[0112] [表3]

表 3

	コロイダルシリカ	SiO2 (%)	pH	アニオン①		アニオン②	
				種類	濃度 (×10 ⁻³ M)	種類	濃度 (×10 ⁻³ M)
実施例 12	A(+)	20	6.3	SO ₄ ²⁻	0.01	-	-
実施例 13	A(+)	20	7.5	SO ₄ ²⁻	0.01	-	-
実施例 1	A(+)	20	8.4	SO ₄ ²⁻	0.01	-	-
実施例 14	A(+)	20	5.0	SO ₄ ²⁻	0.01	-	-
実施例 15	A(+)	20	9.4	SO ₄ ²⁻	0.01	-	-
実施例 16	A(+)	10	8.3	SO ₄ ²⁻	0.01	-	-
実施例 17	A(+)	30	8.1	SO ₄ ²⁻	0.02	NO ₃ ⁻	0.36

[0113]

[表4]

表 4

	コロイダルシリカ	SiO ₂ (%)	pH	アニオン①		アニオン②	
				種類	濃度 ($\times 10^{-3}$ M)	種類	濃度 ($\times 10^{-3}$ M)
実施例 18	E(+/-)	20	8.3	SO ₄ ²⁻	<0.01	NO ₃ ⁻	0.36
実施例 1	A(+)	20	8.4	SO ₄ ²⁻	0.01	-	-
実施例 19	YL(+/-)	20	8.6	SO ₄ ²⁻	<0.01	NO ₃ ⁻	0.46
実施例 20	B(+/-)	20	8.4	SO ₄ ²⁻	0.07	NO ₃ ⁻	0.18
実施例 21	C(+)	20	8.5	SO ₄ ²⁻	0.04	-	-
実施例 22	C(+)+O	20	8.1	SO ₄ ²⁻	0.02	-	-
実施例 23	D(+)	20	8.3	SO ₄ ²⁻	0.02	-	-
実施例 24	PL-3	20	8.3	-	-	-	-

[0114] [表5]

表 5

	D _{DLS} (nm)	D _{BET} (nm)	SF1	SF1 _{>25}	真密度 (g/cm ³)	加熱減量 率 (%)
実施例 18	56	20	1.52	1.57	2.22	
実施例 1	83	28	1.50	1.50	2.23	1.64
実施例 19	96	61	1.25	1.25		
実施例 20	52	33	1.20	1.20	2.21	
実施例 21	102	62	1.16	1.16	2.20	
実施例 22	97	28	1.39	1.21		
実施例 23	45	19	1.51	1.64		
実施例 24	67	35	1.47	1.47	2.11	2.83

[0115] 市販の酸化ガリウム単結晶基板を以下の方法で研磨した。

研磨機：B r u k e r 製 商品名 T r i b o L a b C M P

圧力：2 5 0 g / c m ²

定盤回転数：8 0 r p m

基板回転数：8 0 r p m

研磨パッド：ニッタ・デュボン社製 商品名 S U B A 6 0 0

研磨用組成物の使用量：0. 9 L

研磨用組成物の供給速度：100 mL/min（循環使用）

研磨時間：1 時間

基板： β -酸化ガリウム、直径2インチ

基板枚数：1 枚

[0116]（研磨速度の測定方法）

研磨速度は基板の研磨前後での重量減少量から、基板の密度を5.88 g/cm³として算出した。

下記表6～9中の研磨速度 $\mu\text{m}/\text{h}$ はマイクロメートル/時間を示す。

[0117] [表6]

表6

	研磨速度 ($\mu\text{m}/\text{h}$)	摩擦係数
実施例1	4.9	0.47
実施例2	4.0	0.51
実施例3	3.7	0.51
実施例4	4.1	0.53
比較例1	2.9	0.54
比較例2	1.9	0.57
比較例3	2.2	0.60
比較例4	0.2	0.58
比較例5	0.8	0.65

[0118] [表7]

表7

	研磨速度 ($\mu\text{m}/\text{h}$)	摩擦係数
実施例5	4.4	0.48
実施例6	4.2	0.47
実施例7	4.4	0.49
実施例8	4.1	0.50
実施例9	3.8	0.49
実施例10	3.7	0.48
実施例11	3.5	0.49

[0119] [表8]

表 8

	研磨速度 ($\mu\text{m}/\text{h}$)	摩擦係数
実施例 12	4.1	0.43
実施例 13	4.7	0.43
実施例 1	4.9	0.47
実施例 14	3.5	0.48
実施例 15	3.5	0.52
実施例 16	4.0	0.44
実施例 17	4.8	0.51

[0120] [表9]

表 9

	研磨速度 ($\mu\text{m}/\text{h}$)	摩擦係数
実施例 18	4.1	0.47
実施例 1	4.9	0.47
実施例 19	4.6	0.32
実施例 20	3.9	0.33
実施例 21	4.0	0.26
実施例 22	3.9	0.47
実施例 23	3.5	0.48
実施例 24	3.2	0.39

[0121] 上記実施例のように、シリカ粒子と水とを含む酸化ガリウム基板の研磨用組成物において、多価アニオンの含有量を0.002モル／リットル以下にすることで、表6～9の研磨速度の示す通り、高い研磨速度を得ることができる。

さらに、他のパラメータと兼ね合いでより高い研磨速度を得ることができる。

[0122] 多価アニオンの含有量を0.002モル／リットル以下にし、更に1価のアニオンの含有量を0.04モル／リットル以下にすることで、表7の研磨

速度の示す通り、更に高い研磨速度を得ることができる。

[0123] 多価アニオンの含有量を0.002モル／リットル以下に、更にpHを6.0～9.1にすることで、表8の研磨速度の示す通り、更に高い研磨速度を得ることができる。

[0124] さらに、シリカ粒子の真密度、200℃～700℃加熱減量率、平均二次粒子径、 $SF1_{>25}$ 及びSF1も一定条件に満足すると、研磨速度を高めることができるを見出した。

例えば、実施例18～実施例24で表される研磨用組成物において、更にシリカ粒子の真密度を2.15g/cm³以上にすることで、表9の研磨速度の示す通り、更に高い研磨速度を得ることができる。

[0125] 更にシリカ粒子の200℃～700℃加熱減量率を2.0%以下にすることで、表9の研磨速度の示す通り、更に高い研磨速度を得ることができる。

[0126] 更にシリカ粒子の平均二次粒子径を50nm以上にすることで、表9の研磨速度の示す通り、更に高い研磨速度を得ることができる。

[0127] 更にシリカ粒子の $SF1_{>25}$ を1.23以上にすることで、表9の研磨速度の示す通り、更に高い研磨速度を得ることができる。またシリカ粒子のSF1を1.35未満にすることで、表9の摩擦係数の示す通り摩擦抵抗を小さく抑えることができる。

産業上の利用可能性

[0128] 酸化ガリウム基板を高い研磨速度で研磨する研磨用組成物と、その研磨方法を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] シリカ粒子と水と多価アニオンとを含む酸化ガリウム基板の研磨用組成物であって、該多価アニオンの含有量が該研磨用組成物中で0.002モル／リットル以下である、上記研磨用組成物。
- [請求項2] 多価アニオンが硫酸イオン、シュウ酸イオン、クエン酸イオン、及びリン酸イオンからなる群より選ばれる少なくとも1種の多価アニオンである請求項1に記載の研磨用組成物。
- [請求項3] 1価アニオンをさらに含み、該1価アニオンの含有量が該研磨用組成物中で0.04モル／リットル以下である、請求項1に記載の研磨用組成物。
- [請求項4] 1価アニオンが硝酸イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、塩素酸イオン、臭素酸イオン、酢酸イオン、ギ酸イオン、プロピオン酸イオン、及び酪酸イオンからなる群より選ばれる少なくとも1種の1価アニオンである請求項3に記載の研磨用組成物。
- [請求項5] 1価アニオンが硝酸イオン、塩化物イオン、及び酢酸イオンからなる群より選ばれる少なくとも1種の1価アニオンである請求項3に記載の研磨用組成物。
- [請求項6] pHが5.0以上9.5以下である、請求項1に記載の研磨用組成物。
- [請求項7] 該シリカ粒子の平均一次粒子径が5～100nmである請求項1に記載の研磨用組成物。
- [請求項8] 該シリカ粒子の平均二次粒子径が30nm～150nmである、請求項1に記載の研磨用組成物。
- [請求項9] 該シリカ粒子の真密度が2.15g/cm³～2.30g/cm³である、請求項1に記載の研磨用組成物。
- [請求項10] 該シリカ粒子の200℃～700℃加熱減量率が3.0%以下である、請求項1に記載の研磨用組成物。
- [請求項11] 下記（A）乃至（C）工程：

(A) 工程：水性シリカゾルを準備する工程、

(B) 工程：(A) 工程で得られた水性シリカゾルを強酸性イオン交換樹脂に接触し酸性シリカゾルを得る工程、

(C) 工程：(B) 工程で得られた酸性シリカゾルにアルカリ金属水酸化物又はアンモニアで pH 調整する工程、を含む請求項 1 乃至請求項 10 のいずれか 1 項に記載の研磨用組成物の製造方法。

[請求項12] (A) 工程の水性シリカゾルがケイ酸アルカリ水溶液からアルカリ金属を除去して得られた活性ケイ酸水溶液を加熱して製造されたものである請求項 11 に記載の研磨用組成物の製造方法。

[請求項13] 更に (D) 工程：

(D) 工程：(C) 工程で得られた研磨用組成物に陰イオン交換を行う工程を付加する請求項 11 に記載の研磨用組成物の製造方法。

[請求項14] 更に (D) 工程：

(D) 工程：(C) 工程で得られた研磨用組成物に陰イオン交換を行う工程を付加する請求項 12 に記載の研磨用組成物の製造方法。

[請求項15] 下記 (A)、(B)、(E) 及び (F) 工程：

(A) 工程：水性シリカゾルを準備する工程、

(B) 工程：(A) 工程で得られた水性シリカゾルを強酸性イオン交換樹脂に接触し酸性シリカゾルを得る工程、

(E) 工程：(B) 工程で得られた酸性シリカゾルに陰イオン交換を行い、アルカリ性シリカゾルを得る工程、

(F) 工程：(E) 工程で得られたアルカリ性シリカゾルに 1 価の酸を加えて pH 調整する工程、を含む請求項 1 乃至請求項 10 のいずれか 1 項に記載の研磨用組成物の製造方法。

[請求項16] (A) 工程の水性シリカゾルがケイ酸アルカリ水溶液からアルカリ金属を除去して得られた活性ケイ酸水溶液を加熱して製造されたものである請求項 15 に記載の研磨用組成物の製造方法。

[請求項17] 請求項 1 ～請求項 10 のいずれか 1 項に記載の研磨用組成物を用い

て酸化ガリウム基板を研磨する工程を含む、酸化ガリウム基板の研磨方法。

[請求項18] 酸化ガリウム基板の研磨速度が $3.0\mu\text{m}/\text{時間} \sim 10.0\mu\text{m}/\text{時間}$ である請求項17に記載の酸化ガリウム基板の研磨方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/020948

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 21/304(2006.01)i; **B24B 37/00**(2012.01)i; **C01B 33/152**(2006.01)i; **C09G 1/02**(2006.01)i; **C09K 3/14**(2006.01)i
FI: H01L21/304 622D; C01B33/152 Z; B24B37/00 H; C09K3/14 550D; C09K3/14 550Z; C09G1/02

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)

H01L21/304; B24B37/00; C01B33/152; C09G1/02; C09K3/14

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/067057 A1 (FUJIMI INC.) 02 April 2020 (2020-04-02) claims 1-10, 12, paragraphs [0020], [0025]-[0026], [0030], [0032], [0065]	1-8, 17-18
Y		1-9, 11-12, 15-18
A		10, 13-14
Y	JP 2007-145633 A (CATALYSTS & CHEM IND CO.) 14 June 2007 (2007-06-14) paragraphs [0030]-[0033]	1-9, 11-12, 15-18
Y	JP 7170944 B1 (FUSO CHEMICAL CO., LTD.) 14 November 2022 (2022-11-14) paragraph [0028]	9
Y	JP 2022-154454 A (FUJIMI INC.) 13 October 2022 (2022-10-13) paragraph [0040]	9
Y	JP 2010-245148 A (JSR CORPORATION) 28 October 2010 (2010-10-28) paragraphs [0092]-[0093]	11-12



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
“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

09 August 2024

Date of mailing of the international search report

27 August 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/020948

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2020/262406 A1 (NISSAN CHEMICAL CORP.) 30 December 2020 (2020-12-30) paragraphs [0028]-[0038]	15-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/020948

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
WO	2020/067057	A1	02 April 2020	US	2021/0348028	A1
				claims 1-10, 12, paragraphs [0024], [0029]-[0032], [0038], [0044], [0101]		
				EP	3859768	A1
				CN	112771648	A
				KR	10-2021-0068486	A
				TW	202035640	A

JP	2007-145633	A	14 June 2007	(Family: none)		

JP	7170944	B1	14 November 2022	TW	202406841	A

JP	2022-154454	A	13 October 2022	WO	2022/209150	A1
				CN	117136427	A
				KR	10-2023-0161436	A

JP	2010-245148	A	28 October 2010	(Family: none)		

WO	2020/262406	A1	30 December 2020	CN	114007981	A
				TW	202112666	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

H01L 21/304(2006.01)i; B24B 37/00(2012.01)i; C01B 33/152(2006.01)i; C09G 1/02(2006.01)i;
C09K 3/14(2006.01)i
FI: H01L21/304 622D; C01B33/152 Z; B24B37/00 H; C09K3/14 550D; C09K3/14 550Z; C09G1/02

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））

H01L21/304; B24B37/00; C01B33/152; C09G1/02; C09K3/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2020/067057 A1（株式会社フジミインコーポレーテッド） 02.04.2020（2020 - 04 - 02） 請求項1-10, 12, 段落[0020], [0025]-[0026], [0030], [0032], [0065]	1-8, 17-18
Y		1-9, 11-12, 15-18
A		10, 13-14
Y	JP 2007-145633 A（触媒化成工業株式会社） 14.06.2007（2007 - 06 - 14） 段落[0030]-[0033]	1-9, 11-12, 15-18
Y	JP 7170944 B1（扶桑化学工業株式会社） 14.11.2022（2022 - 11 - 14） 段落[0028]	9
Y	JP 2022-154454 A（株式会社フジミインコーポレーテッド） 13.10.2022（2022 - 10 - 13） 段落[0040]	9

☒ 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、一般的技术水準を示すもの
“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 09.08.2024

国際調査報告の発送日 27.08.2024

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）

小山 和俊 50 9369

電話番号 03-3581-1101 内線 3514

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-245148 A (J S R株式会社) 28.10.2010 (2010 - 10 - 28) 段落[0092]-[0093]	11-12
Y	WO 2020/262406 A1 (日産化学株式会社) 30.12.2020 (2020 - 12 - 30) 段落[0028]-[0038]	15-16

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/JP2024/020948

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2020/067057	A1	02.04.2020	US 2021/0348028 A1 請求項1-10, 12, 段落[0024], [0029]-[0032], [0038], [0044], [0101] EP 3859768 A1 CN 112771648 A KR 10-2021-0068486 A TW 202035640 A	
JP	2007-145633	A	14.06.2007	(ファミリーなし)	
JP	7170944	B1	14.11.2022	TW 202406841 A	
JP	2022-154454	A	13.10.2022	WO 2022/209150 A1 CN 117136427 A KR 10-2023-0161436 A	
JP	2010-245148	A	28.10.2010	(ファミリーなし)	
WO	2020/262406	A1	30.12.2020	CN 114007981 A TW 202112666 A	