

明 細 書

発明の名称： 研磨組成物

技術分野

[0001] 本発明は、シリカ系被膜が形成された基板等の研磨において、基板を高速に研磨でき、かつ、基板の研磨傷が少なく、しかも、基板への異物残り、例えば砥粒あるいは有機物残りが少ない研磨組成物に関する。

背景技術

[0002] 半導体基板、配線基板などの半導体デバイスなどにおいては、表面状態が半導体特性に影響するため、これらの部品の表面や端面を極めて高精度に研磨することが要求される。

従来、このような部材の研磨方法として、比較的粗い第1次研磨処理を行った後、精密な第2次研磨処理を行うことにより、平滑な表面あるいはスクラッチなどの傷が少ない極めて高精度の表面を得る方法が用いられている。

[0003] このような第2次研磨に用いる研磨剤に関して、例えば、四塩化珪素を熱分解等してシリカ粒子を成長させ、アンモニア等のアルカリ金属を含まないアルカリ溶液でpH調整を行って得られるコロイダルシリカ系研磨剤が知られている。しかしながら、このような研磨剤は無機絶縁膜の研磨速度が十分な速度を持たず、研磨速度が低いという問題があった。

[0004] 一方、酸化セリウム粒子は、シリカ粒子やアルミナ粒子に比べ硬度が低い割に研磨速度が速い。また、酸化セリウムは、研磨表面に傷が入り難いことから仕上げ鏡面研磨に有用である。さらに、酸化セリウムは、強い酸化剤として知られるように、化学的活性な性質を有している。この利点を活かし、絶縁膜用化学機械研磨剤への適用が有用である。しかしながら、32nmノード以降のLSI向けの一次及び二次の無機絶縁膜研磨に適用すると、1次粒子径が大きく、そのため絶縁膜表面に研磨傷が入るという問題があった。

[0005] ここで、特許文献1には、例えば、炭酸セリウム水和物を焼成した後、粉碎して得られた粒子径の中央値が100～1500nmであり、2個以上の

結晶子から構成され結晶粒界を有する酸化セリウム粒子を含む研磨剤が開示されている。

特許文献2には、硝酸第一セリウムの水溶液と塩基とを、pHが5～10となる量比で攪拌混合し、続いて70～100℃に急速加熱し、その温度で熟成して得られた粒子径が10～80nmの酸化セリウム単結晶からなる酸化セリウム粒子が開示され、該酸化セリウム粒子をガラス、石英、シリコン、タングステン、無電解ニッケル・リンメッキ、超硬合金等の表面を平坦に仕上げるための研磨材、すなわち、レンズなどの光学素子の分野、ブラウン管、液晶などの表示素子を構成する電子材料の分野、フォトリソなどの電子デバイスの製造装置を構成する部品の分野、ハードディスクなどの情報記録の部品の分野、シリコンウェハの加工や集積回路の製造途中で使う平坦化加工、即ち半導体製造の分野に利用されることが記載されている。

[0006] 更に、特許文献3には、非晶質シリカを主成分とする母粒子の表面に、結晶性セリアを主成分とする子粒子が結合し、平均粒子径50～300nmのセリア系複合微粒子を含む、セリア系複合微粒子分散液が開示されている。該セリア系複合微粒子分散液は、Siウェハや難加工材であっても高速で研磨することができ、同時に高面精度（低スクラッチ等）を達成できる。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開WO99/031195号

特許文献2：特開平9-142840号公報

特許文献3：国際公開WO2016/159167号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献1に記載の研磨材は、粒子径が大きいため、高速研磨が可能であるが、基板に研磨傷を生じ易いという問題があった。また、この酸化セリウム粒子は、研磨に使用するパッドの孔及びパッド自体に刺さ

るために、パッドに残留し易い。これらの砥粒は低pHになると正電荷を持つため、負電荷を持つ基板に付着し、回路形成に問題を生じたり、あるいは研磨安定性を欠くという問題があった。更に、この酸化セリウム粒子の形状は、電子顕微鏡で観察すると断面矩形であり、砥粒の回転流動性が悪く研磨速度が安定しないという問題があった。

また、負の電荷をもつ有機物で被覆することも行われているが、添加した有機物が基板を汚染することが懸念されている。

[0009] 特許文献2に記載の酸化セリウム粒子は、粒子径が小さいため、基板に研磨傷ができ難いが、研磨速度が低いという問題があった。研磨速度を高めるために研磨圧を高める、pHを下げる等を行うと、この酸化セリウム粒子は、基板の表面に残留し、後工程における不良が増加する等の課題が無視できないという問題があった。

[0010] 特許文献3に記載のシリカ系複合粒子は、粒子径が大きいので、研磨速度が高く、また、研磨面に粒子径が小さい子粒子が接触するので、研磨傷が発生し難く、しかも、該子粒子は母粒子に結合しているので、基板に残留し難くなっている。しかも、球形であるために砥粒の流動性が良く、研磨の安定性が高い。しかしながら、更に研磨速度が速く、研磨傷が少なく、しかも、基板への砥粒残りが少ない研磨組成物が求められている。

[0011] ここで、酸化セリウムは化学的研磨作用が大きいので子粒子の粒子径を小さくして、接触面積を増大させることで化学的な研磨作用を増大させて研磨速度を向上させることが考えられるが、それらは母粒子から脱離しやすく、脱離した酸化セリウム子粒子は基板に残留しやすく、不具合の増加に繋がり歩留まりが低下する。

化学的な研磨作用を増加させるためにシリカと反応性の高いフッ素化合物、アミン化合物を用いると研磨速度は向上するが、エロージョンあるいはレジスト汚染等の残留汚染による電氣的な問題が生じやすくなる。

一方、複合粒子を大きくすることで機械的な研磨作用を増加させて(摩擦による研磨トルクを増加させて)研磨速度を向上させることが考えられるが、こ

のことは同時に粗大粒子の増加を招き、粗大粒子由来のスクラッチ等ディフェクトの増加につながる。

以上から、化学的研磨効果を維持しながら、砥粒の大粒子化を伴わない機械的な研磨作用の増加による研磨速度の向上が求められている。

[0012] 本発明の課題は、ディフェクトの出ない砥粒を用いて機械的な摩擦効果を増加させることにより、シリカ被膜等が形成された基板を高速で研磨することができ、同時に低スクラッチ等の高い面精度を達成でき、さらには半導体基板に好適な研磨組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、シリカ系被膜が形成された基板等の研磨組成物について鋭意検討する中で、まず、研磨パッドと砥粒の關係に着目した。すなわち、研磨パッドには、通常、研磨組成物が効率的かつ均一にパッド表面部に行きわたるよう、ドレッサーによりその表面は凹凸が形成されているが、この研磨パッド表面のテクスチャと研磨組成物との關係が、研磨効率に影響を与えていると考えた。言い換えると、摩擦効果を向上させることで研磨効率が上がると考えた。しかし、この研磨パッド表面のテクスチャとの關係で砥粒濃度及び／又は研磨圧を高めることができれば、研磨効率を向上させることができるが、砥粒濃度を上げると研磨傷が増大し、研磨の安定性が損なわれるという課題がある。一方、研磨圧を高めることで摩擦による研磨トルクは増大する(機械的な研磨効果が増大する)が、研磨傷も増加する。以上の結果から、砥粒濃度及び／又は研磨圧を高めることなく摩擦効果を上げることができないかと考えた。

[0014] このような考えの下、さらに鋭意研究を進めた結果、特定のマイクロフィブリルセルロースを含有する研磨組成物を用いることで、シリカ系被膜が形成された基板の研磨速度を飛躍的に向上させることができ、同時に高い面精度(低スクラッチ等)を実現できることを見だし、本発明を完成するに至った。

[0015] また、本発明者らは、この知見を利用し、第1次研磨に、砥粒及び特定の

マイクロフィブリルセルロースを含有する研磨組成物を用い、第2次研磨に、仕上げ研磨に適した砥粒を含有する研磨組成物を用いることで、従来課題であった研磨速度と各種ディフェクト低減の両立を図ることができることを見いだした。すなわち、砥粒及び特定のマイクロフィブリルセルロースを含有する研磨組成物は、砥粒単独の研磨と比較して研磨速度が非常に速いことから、これを利用して粗研磨を行い、続いて、仕上げ研磨を行うという多段研磨を行うことで、スクラッチ等のディフェクトを発生することなく、高速に研磨できることを見いだした。

[0016] さらに、本発明者らは、研磨組成物中に、特定の酸成分と塩基成分を含有させることにより、研磨組成物のpHを安定化させて研磨速度の低下を抑制すると共に、研磨組成物のイオン強度を増大させて、研磨速度を向上させることができることを見いだした。

[0017] 本発明者らは、本発明の研磨特性の顕著な向上の機序を次のように推測している。

(1) 砥粒表面と変性マイクロフィブリルセルロースの酸化されたC6位のカルボキシ基等との親和性によって、砥粒が変性マイクロフィブリルセルロースにトラップされ、シリカ系被膜が形成された基板の研磨において、研磨パッドからの押し圧を砥粒に効果的に伝達すると共に砥粒の基板への接触効率が高くなり摩擦が上昇し、結果として研磨速度が向上する。また、砥粒がトラップされた変性マイクロフィブリルセルロースが、研磨時に研磨パッドのテクスチャに適度に滞留する（研磨パッドに存在する凸凹部に半固定される）ことから、研磨効率が高くなる。

[0018] (2) 変性マイクロフィブリルセルロースを含む研磨組成物（分散液）は、静置状態では繊維が絡まって粘度が高いが、せん断力を加えると絡まりがほどけて、粘度が極端に低下する。研磨パッド表面には凹凸が形成されているが、研磨パッドと基板の間が狭い箇所（例えば、研磨パッドが凸部で、基板が凸部）では、この分散液にせん断力が加わることから、研磨パッドと基板間の狭い隙間をスラリー（研磨組成物）が速い速度で流れることになり、研磨

速度が向上する。一方、研磨パッドと基板の間が広い箇所では、せん断力が加わりにくく、スラリーの置き換わりがないことから、研磨速度が遅くなる。したがって、研磨パッドからの距離がない箇所（研磨パッドと基板の間が狭い箇所）ではせん断速度が高いために研磨速度が速く、距離がある箇所（研磨パッドと基板の間が広い箇所）ではせん断速度が低いために研磨速度が遅くなり、段差のある基板の平坦化により効果的な研磨特性が得られる。

[0019] (3) 変性マイクロフィブリルセルロースは、繊維長が μm オーダーで、繊維径が nm オーダーであるため、基板を掃くように流動して、基板に残留する粗粒、基板に付着しやすい砥粒（子粒子）、及びその他の研磨屑、有機物等の残留物を除去する掃除効果（以下、スカベンジャー効果ということがある）を有する。また、変性マイクロフィブリルセルロースの官能基による親和性も相まって、基板上の残留物をより効率的に除去することができる。これにより、残留物の滞留時間を短くできるので、研磨傷の発生率を低減することができ、したがって、基板の研磨傷を少なくすることができる。

[0020] (4) 変性マイクロフィブリルセルロースを含む研磨組成物は、砥粒の沈降防止、凝集防止効果により、タンク内およびライン内での砥粒の粗大化が起らない。つまり、分散効果によりスクラッチ等の発生を抑制できる効果を有している。

[0021] すなわち、本発明は、以下の通りのものである。

[1] 砥粒と、セルロースユニットがカルボキシ基を有する変性マイクロフィブリルセルロースと、分散媒とを含むことを特徴とする研磨組成物。

[2] 変性マイクロフィブリルセルロースが、セルロースユニットのC6位の水酸基の少なくとも一部がカルボキシ基に酸化された変性マイクロフィブリルセルロースであることを特徴とする[1]に記載の研磨組成物。

[3] Na及びKの各含有量が固形分重量当たり100ppm以下であることを特徴とする[1]又は[2]に記載の研磨組成物。

[4] Ag、Al、Ca、Cr、Cu、Fe、Mg、Ni、Ti、Zn及びZrの各含有量が固形分重量当たり100ppm以下であることを特徴と

する〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の研磨組成物。

〔００２２〕 〔５〕前記変性マイクロフィブリルセルロースが、カルボキシ基の水素原子がアンモニウムに置換されたアンモニウム型変性マイクロフィブリルセルロースであることを特徴とする〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の研磨組成物。

〔６〕前記変性マイクロフィブリルセルロースは、カルボキシ基の含有量が、 $0.5 \sim 2.8 \text{ mmol/g}$ であることを特徴とする〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の研磨組成物。

〔７〕前記変性マイクロフィブリルセルロースは、数平均繊維径が $1 \sim 100 \text{ nm}$ 、数平均繊維長が $0.01 \sim 300 \mu\text{m}$ 、数平均繊維長と数平均繊維径の比（数平均繊維長／数平均繊維径）が $10 \sim 3000$ のセルロース繊維であることを特徴とする〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の研磨組成物。

〔８〕前記砥粒が、酸化セリウム、酸化クロム、シリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン及び酸化鉄の少なくとも１種を含むことを特徴とする〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の研磨組成物。

〔９〕前記砥粒が、非晶質シリカを主成分とする母粒子、及び該母粒子の表面に設けられた非晶質シリカを主成分とするシリカ層を有し、該シリカ層に結晶性セリアを主成分とする子粒子が分散している、セリア系複合微粒子であることを特徴とする〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の研磨組成物。

〔１０〕前記セリア系複合微粒子は、平均粒子径が $50 \sim 350 \text{ nm}$ であり、シリカとセリアとの質量比（ $M_{\text{SiO}_2} : M_{\text{CeO}_2}$ ）が $100 : 11 \sim 100 : 316$ であり、セリアの平均結晶子径が $10 \sim 50 \text{ nm}$ であることを特徴とする〔９〕に記載の研磨組成物。

〔００２３〕 〔１１〕カチオンコロイド滴定を行った場合に、下記式（１）で表されるクニックにおけるカチオンコロイド滴定液の添加量（ V ）に対する流動電位変化量（ ΔPCD ）の比（ $\Delta \text{PCD} / V$ ）が $-110.0 \sim -15.0$ となる流動電位曲線が得られることを特徴とする〔９〕又は〔１０〕に記載の研磨組成物。

$$\Delta \text{PCD} / V = (I - C) / V \cdots \text{式 (1)}$$

(式(1)中、Cは、クニックにおける流動電位(mV)を示し、Iは、流動電位曲線の開始点における流動電位(mV)を示し、Vは、クニックにおけるカチオンコロイド滴定液の添加量(mI)を示す。)

[12] 0.0001~0.13mol/Lの酢酸基又は硝酸基を含む酸成分と、0.003~0.13mol/Lのアンモニウム又はアミンを含む塩基成分と、を含むことを特徴とする[1]~[11]のいずれかに記載の研磨組成物。

[13] シリカ膜が形成された半導体基板の研磨に用いられることを特徴とする[1]~[12]のいずれかに記載の研磨用組成物。

[14] 前記砥粒に対する前記変性マイクロフィブリルセルロースの質量比(変性マイクロフィブリルセルロース/砥粒)が0.002~20であることを特徴とする[1]~[13]のいずれかに記載の研磨組成物。

[0024] [15] セルロースユニットのC6位の水酸基の少なくとも一部がカルボキシ基に酸化された変性マイクロフィブリルセルロースであって、

Na及びKの各含有量が100ppm以下であることを特徴とする変性マイクロフィブリルセルロース。

[16] Ag、Al、Ca、Cr、Cu、Fe、Mg、Ni、Ti、Zn及びZrの各含有量が100ppm以下であることを特徴とする[15]に記載の変性マイクロフィブリルセルロース。

[17] カルボキシ基の水素原子がアンモニウムに置換されたアンモニウム型変性マイクロフィブリルセルロースであることを特徴とする[15]又は[16]に記載の変性マイクロフィブリルセルロース。

[0025] [18] セルロースユニットのC6位の水酸基の少なくとも一部がカルボキシ基に酸化された変性マイクロフィブリルセルロースを含む分散液を、イオン交換樹脂を用いてイオン交換した後、アンモニア又はアミンを添加すると共に砥粒を添加することを特徴とするアンモニウム型変性マイクロフィブリルセルロースを含む研磨組成物の製造方法。

[19] セルロースユニットのC6位の水酸基の少なくとも一部がカルボ

キシ基に酸化された変性マイクロフィブリルセルロース及び砥粒を含む分散液を、イオン交換樹脂を用いてイオン交換した後、アンモニア又はアミンを添加することを特徴とするアンモニウム型変性マイクロフィブリルセルロースを含む研磨組成物の製造方法。

〔20〕セルロースユニットのC6位の水酸基の少なくとも一部がカルボキシ基に酸化された変性マイクロフィブリルセルロースを含む分散液を、イオン交換樹脂を用いてイオン交換した後、アンモニア又はアミンを添加することを特徴とするアンモニウム型変性マイクロフィブリルセルロースの製造方法。

[0026] 〔21〕〔1〕～〔14〕のいずれかに記載の研磨組成物からなる第1研磨組成物を用いて基板を研磨する第1次研磨工程と、

砥粒と、分散媒とを含む第2研磨組成物を用いて基板を研磨する第2次研磨工程と、を有することを特徴とする研磨基板の製造方法。

〔22〕第1研磨組成物及び／又は第2研磨組成物中の砥粒は、平均粒子径が10nm以上350nm以下であり、0.51μm以上の粗大粒子数が砥粒のドライ換算で100百万個/mL以下であることを特徴とする〔21〕に記載の研磨基板の製造方法。

〔23〕第1研磨組成物の研磨速度が、第2研磨組成物の研磨速度の1.2倍以上であることを特徴とする〔21〕又は〔22〕に記載の研磨基板の製造方法。

[0027] 〔24〕砥粒を含む分散液を保持する微粒子収容手段と、変性マイクロフィブリルセルロースを含む分散液を保持するセルロース収容手段と、前記微粒子収容手段及びセルロース収容手段と連通する混合部と、該混合部の下流に設けられた吐出手段と、前記微粒子収容手段及び混合部の間に設けられた濾過手段とを備えた研磨組成物供給装置を用いる〔21〕～〔23〕のいずれかに記載の研磨基板の製造方法であって、

第1次研磨工程が、前記微粒子収容手段から砥粒を含む分散液を濾過手段を介して混合部に供給すると共に、セルロース収容手段から変性マイクロフィ

ブリルセルロースを含む分散液を混合部に供給し、混合部にて第1研磨組成物を形成し、該第1研磨組成物を吐出手段より研磨パッド上に供給し研磨する工程であり、

第2次研磨工程が、前記微粒子収容手段から第2研磨組成物としての砥粒を含む分散液を供給し、濾過手段を通過させた後、該第2研磨組成物を吐出手段より研磨パッド上に供給して研磨する工程である、

ことを特徴とする研磨基板の製造方法。

〔25〕第1研磨組成物を保持する第1研磨組成物収容手段と、第2研磨組成物を保持する第2研磨組成物収容手段と、第1研磨組成物収容手段及び第2研磨組成物収容手段と連通する吐出手段と、前記第2研磨組成物収容手段及び吐出手段の間に設けられた濾過手段とを備えた研磨組成物供給装置を用いる〔21〕～〔23〕のいずれかに記載の研磨基板の製造方法であって、

第1次研磨工程が、前記第1研磨組成物収容手段から第1研磨組成物を供給し、該第1研磨組成物を吐出手段より研磨パッド上に供給して研磨する工程であり、

第2次研磨工程が、前記第2研磨組成物収容手段から第2研磨組成物を供給し、濾過手段を通過させた後、該第2研磨組成物を吐出手段より研磨パッド上に供給して研磨する工程である、

ことを特徴とする研磨基板の製造方法。

[0028] 〔26〕〔1〕～〔14〕のいずれかに記載の研磨組成物を研磨パッド上に滴下して基板を研磨することを特徴とする研磨基板の製造方法。

〔27〕砥粒は、平均粒子径が10nm以上350nm以下であり、0.51μm以上の粗大粒子数が砥粒のドライ換算で100百万個/mL以下であることを特徴とする〔26〕に記載の研磨基板の製造方法。

発明の効果

[0029] 本発明の研磨組成物によれば、被膜が形成された基板を高速で研磨することができると同時に低スクラッチ等の高い面精度を達成することができる。

図面の簡単な説明

[0030] [図1]本発明の変性マイクロフィブリルセルロースにおけるカルボキシル基の含有量の測定に用いるグラフの一例である。

[図2] (a) は、準備例 1 において得られたセリア系複合微粒子の S E M 像であり、(b) 及び (c) は、準備例 1 において得られたセリア系複合微粒子の T E M 像である。

[図3]実施例 1 において得られた X 線回折パターンである。

[図4]本発明の研磨方法 (1) に用いる一実施形態に係る装置 (1) を示す図である。

[図5]本発明の研磨方法 (2) に用いる一実施形態に係る装置 (2) を示す図である。

[図6]実施例 1 及び比較例 10 に係る研磨スラリーのカチオン添加に対する流動電位の変化を示す図である。

発明を実施するための形態

[0031] 本発明の研磨組成物は、砥粒と、セルロースユニットがカルボキシ基を有する変性マイクロフィブリルセルロースと、分散媒とを含むことを特徴とする。変性マイクロフィブリルセルロースとしては、セルロースユニットの C 6 位の水酸基の少なくとも一部がカルボキシ基に酸化されているものが好ましい。また、本発明の研磨組成物は、N a 及び K の各含有量が固形分重量当たり 1 0 0 p p m 以下であることが好ましく、また、A g、A l、C a、C r、C u、F e、M g、N i、T i、Z n 及び Z r の各含有量が固形分重量当たり 1 0 0 p p m 以下であることが好ましい。

[0032] かかる研磨組成物の金属含有量（含有率）は、研磨組成物の 2 0 0℃での灼熱残渣量（固形分量）を基準に算出する。また、研磨組成物中に含まれる N a 等の個々の金属含有量（重量）の測定は、後述するセリアーシリカ複合酸化物微粒子 (1) の母粒子における測定に準じて行うことができる。

[0033] 本発明の研磨組成物は、シリカ系被膜、銅系被膜、タングステン系被膜等が形成された基板（半導体基板やそれ以外の基板を含む）の研磨用組成物と

して用いることができ、シリカ系被膜が形成された基板の研磨用組成物として好適に用いることができる。より具体的には、 SiO_2 系絶縁被膜（CVD成膜、熱酸化膜、低誘電率膜等）が形成された半導体基板の平坦化用として好適に用いることができる。なお、本発明の研磨組成物の供給は、滴下方式（断続的な液滴状の供給に限らず、液滴状とならない連続的な供給を含む）が好ましい。

[0034] 本発明の研磨組成物においては、砥粒と共に特定の変性マイクロフィブリルセルロースを用いることにより、（a）流動性向上と圧力伝達性向上による高研磨速度、（b）流動性向上による低欠陥（スクラッチの発生抑制等）、（c）変性マイクロフィブリルセルロースの繊維形状が持つスカベンジャー効果による低砥粒残、（d）変性マイクロフィブリルセルロースの砥粒分散効果による保存安定性、再分散性、及び研磨パッドにおける偏析抑制、（e）非プレストン効果（擬塑性流動）に基づく回路基板平坦性の改良、（f）研磨パッドに粒子が残留し難いことによる研磨パッドの使用寿命の長期化等を実現することができる。

[0035] また、本発明の研磨組成物は、好ましくはNaやKといったアルカリ金属の含有量が固形分重量当たり100ppm以下であることから、半導体基板の研磨に有用である。通常、変性マイクロフィブリルセルロースを製造する場合、臭化ナトリウムや次亜塩素酸ナトリウム、NaOHやKOHを用いた処理を行うことから、製造された変性マイクロフィブリルセルロース分散液はNa又はKを含んでいる。これらのNa又はKイオン及びその化合物は、カルボン酸のプロトンとイオン交換により固定されているばかりでなく、マイクロフィブリルを構成するセルロース層内にも物理的に固定されている。本発明の研磨組成物は、好ましくはこれを除去したものであり、これにより金属汚染を防止できると共に、研磨速度をより向上させることができる。なお、従来の変性マイクロフィブリルセルロース分散液を用いて調製した研磨組成物は、通常、Na又はKを固形分重量当たり100ppm超～5質量％程度含んでいる。

[0036] 《砥粒》

砥粒は、例えば平均粒子径が10～500nm程度の微粒子であり、その材料は、被研磨基板の材質や、変性マイクロフィブリルセルロースとの相性を考慮して適宜選択することができる。具体的に、砥粒の材料は、酸化セリウム（セリア）、酸化クロム、シリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン及び酸化鉄の少なくとも1種を含むことが好ましい。すなわち、砥粒は、これら1種の酸化物や、複合酸化物から構成されることが好ましい。これらの中でも、セリアを含む微粒子（セリア系微粒子）が好ましい。

[0037] 本発明の研磨組成物中に含まれる砥粒は、0.51μm以上の粗大粒子数が砥粒粒子のドライ換算で100百万個/mL以下であることが好ましく、70万個/mL以下であることがより好ましい。これにより、スクラッチ等のディフェクトの低減を図ることができる。

[0038] 粗大粒子の測定方法は、試料を純水で酸化物（例えば、セリア系微粒子の場合CeO₂とシリカの総和）として0.1質量％に希釈調整した後、5mLを採取し、これを従来公知の粗大粒子数測定装置に注入する。そして、0.51μm以上の粗大粒子の個数を求める。この測定を3回行い、単純平均値を求め、その値を1000倍して、0.51μm以上の粗大粒子数の値とする。セリア系微粒子の場合、具体的には、以下に示す方法により求める。

[0039] <粗大粒子数>

複合微粒子の粗大粒子数は、Particle sizing system Inc.社製Accusizer 780APSを用いて測定を行う。測定試料を純水で0.1質量％に希釈調整した後、測定装置に5mLを注入して、以下の条件にて測定を行い、3回測定した後、得られた測定データの0.51μm以上の粗大粒子数の値の平均値を算出する。さらに平均値を1000倍して、セリア系微粒子のドライ換算の粗大粒子数とする。

<System Setup>

・Stir Speed Control / Low Speed Factor 1500 / High Speed Factor 2500

<System Menu>

- ・ Data Collection Time 60 Sec.
- ・ Syringe Volume 2.5ml
- ・ Sample Line Number : Sum Mode
- ・ Initial 2nd-Stage Dilution Factor 350
- ・ Vessel Fast Flush Time 35 Sec.
- ・ System Flush Time / Before Measurement 60 Sec. / After Measurement 60 Sec.
- ・ Sample Equilibration Time 30 Sec./ Sample Flow Time 30 Sec.

[0040] 本発明の研磨組成物における砥粒の含有量としては、0.1～10質量%であることが好ましく、0.2～3質量%であることがより好ましい。0.1質量%より低い濃度であると、研磨傷等には効果的ではあるが、研磨速度が低下する。また、10質量%より高い濃度であると、沈降スラリーの再分散性が悪く、研磨傷（ディフェクト）が多くなる傾向にある。

[0041] 砥粒において、Na、Ag、Ca、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Ni、Ti、Zn、Al、及びZrの各元素の含有率は、10ppm以下であることが好ましく、5ppm以下であることがより好ましく、1ppm以下であることがさらに好ましい。各元素の含有率がこの範囲にある場合、金属汚染を防止できると共に、砥粒の安定性がより増すので、研磨組成物に適用した場合に、スクラッチの発生がより抑制される。

[0042] また、U、Th、Cl、NO₃、SO₄およびFの各含有率は1ppm以下であることが好ましい。

[0043] 各元素の含有率は、後述するセリアーシリカ複合酸化物微粒子（1）の母粒子における方法と同様の方法により求めた値をいう。

[0044] 《セリア系微粒子》

セリア系微粒子は、結晶性の酸化セリウム（セリア）を含む酸化物微粒子であれば、その形態等は特に制限されない。

このようなセリア系微粒子としては、例えば、コロイダルセリア（セリア微粒子）、焼成セリア微粒子等の実質的に結晶性の酸化セリウム（セリア）

からなる微粒子や、セリアーシリカ複合酸化物微粒子などを挙げることができる。

[0045] ここで、実質的に結晶性の酸化セリウム（セリア）からなる微粒子としては、炭酸セリウムなどのセリウム塩や水酸化セリウム、コロイダルセリアなどを焼成し解砕して得られる焼成型セリアや、セリウムの塩とアルカリ源との反応により合成を行った後に、解砕して得られるコロイダルセリアなどが挙げられる。この実質的に結晶性の酸化セリウム（セリア）からなる微粒子の平均粒子径は、10～500 nmであることが好ましい。また、セリアの結晶子径としては10～300 nmであることが好ましい。

[0046] また、セリアーシリカ複合酸化物微粒子とは、少なくとも結晶性のセリアとシリカを含む酸化物微粒子であり、その他の金属、例えばランタン、ジルコニウム、アルミニウム、鉄などを含んでもよい。また、セリア中にケイ素やランタン、ジルコニウムやその他の元素が固溶していても構わない。セリアーシリカ複合酸化物微粒子としては、具体的に、次の形態のものを挙げることができる。

- 1) シリカ微粒子の外層にシリカ層を有し、該シリカ層中にセリア微粒子が分散してなるもの（以下、セリアーシリカ複合酸化物微粒子（1）という）。
- 2) シリカ微粒子中にセリア微粒子が埋没してなるもの。
- 3) シリカ微粒子表面にセリア微粒子が担持してなるもの。
- 4) シリカ微粒子の外層にセリア層を有してなるもの。
- 5) シリカ成分とセリア成分が固溶してなるもの。

[0047] 1)、2)、3) 及び5) の形態の場合のセリア微粒子の平均結晶子径は、10～50 nmであることが好ましい。セリア微粒子の平均結晶子径の測定には、後述するセリアーシリカ複合酸化物微粒子（1）の子粒子の測定方法を用いることができる。

[0048] セリアーシリカ複合酸化物微粒子の平均粒子径は、50～350 nmであることが好ましく、70～260 nmであることがより好ましい。

平均粒子径は、レーザー回折・散乱法により積算粒度分布（体積基準）を

測定し、その粒度分布から求める。具体的には、後述するセリアーシリカ複合酸化物微粒子（１）の母粒子の平均粒子径と同じ方法によって求めることができる。但し、複合微粒子の測定時は、屈折率の設定はセリアとシリカの仕込み組成比からセリアとシリカの体積比を算出し、体積比に応じてセリアとシリカの屈折率を按分して算出した計算屈折率を用いる。

[0049] セリア系微粒子としては、上記例示した微粒子であればよく、結晶性のセリア微粒子でもよいが、特にセリアーシリカ複合酸化物微粒子が好ましく、セリアーシリカ複合酸化物微粒子（１）が特に好ましい。

セリアーシリカ複合酸化物微粒子（１）は、最外層がシリカ層で覆われており、表面は負の電位を有するため安定性に優れている。この最外層のシリカ層は、研磨時の圧力や摩擦力により容易に脱落あるいは剥離することから、結晶性セリアが容易に露出し、これにより、セリアの研磨効果が発現する。さらに、この最外層のシリカ層は、シリカ母粒子上に形成されているため、大きさが結晶性セリアと同等で十分な研磨力（研磨速度）を示すが、粒度の揃ったシリカ母粒子をコアとすることで、粒子径分布がシャープとなるため、ディフェクトの発生を抑えることができる。

以下、セリアーシリカ複合酸化物微粒子（１）について詳細に説明する。

[0050] セリアーシリカ複合酸化物微粒子（１）は、非晶質シリカを主成分とする母粒子、及び該母粒子の表面に設けられた非晶質シリカを主成分とするシリカ層を有し、該シリカ層に結晶性セリアを主成分とする子粒子が分散している。

このセリアーシリカ複合酸化物微粒子（１）は、例えば、WO 2016-159167号の記載の方法により製造することができる。

[0051] <母粒子>

セリアーシリカ複合酸化物微粒子（１）における母粒子は、非晶質シリカを主成分とする粒子である。シリカは、球形で粒子径が揃い、粒子径バリエーションが揃っているものが得やすい。

[0052] 母粒子に含まれるシリカが非晶質であることは、例えば、母粒子を乳鉢を

用いて粉碎し、従来公知のX線回折装置（例えば、理学電気株式会社製、RINT1400）によってX線回折パターンを得ることにより確認することができる。非晶質シリカは、Cristobaliteのような結晶性シリカのピークは現れない。

[0053] また「主成分」とは、含有率が90質量%以上であることを意味する。すなわち、母粒子において、非晶質シリカの含有率は90質量%以上である。

この含有率は95質量%以上であることが好ましく、98質量%以上であることがより好ましく、99.5質量%以上であることがより好ましく、実質的に非晶質シリカからなることが更に好ましい。ここで「実質的に」とは、原料や製造過程から不可避免的に含まれる不純物や破損物は含まれ得るが、それ以外は含まないことを意味する。なお、以下に示す本発明の説明において「主成分」及び「実質的に」は、このような意味で用いるものとする。

[0054] 母粒子は非晶質シリカを主成分とし、その他のもの、例えば、結晶性シリカや不純物元素を含んでもよい。例えば、母粒子におけるNa、Ag、Ca、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Ni、Ti、Zn、及びAlの各元素の含有率は、10ppm以下であることが好ましく、5ppm以下であることがより好ましく、1ppm以下であることが更に好ましい。

[0055] また、母粒子におけるU、Th、Cl、NO₃、SO₄およびFの各元素の含有率は1ppm以下であることが好ましい。

[0056] 母粒子におけるNa、Ag、Ca、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Ni、Ti、Zn、Al、U及びThの含有率が前記含有率の範囲であれば、子粒子が母粒子に対して強固に結合する。

[0057] 母粒子における上記の各元素の含有率は、以下の方法によって測定するものとする。

初めに、シリカ微粒子（母粒子）を含有するシリカゾル試料約1g（固形分20質量%）を白金皿に採取する。リン酸3ml、硝酸5ml、弗化水素酸10mlを加えて、サンドバス上で加熱する。乾固したら、少量の水と硝酸50mlを加えて溶解させて100mlのメスフラスコにおさめ、水を加

えて100mlとする。この溶液でNa、Kは原子吸光分光分析装置（例えば日立製作所社製、Z-2310）で測定する。次に、100mlにおさめた溶液から分液10mlを20mlメスフラスコに採取する操作を5回繰り返し、分液10mlを5個得る。そして、これを用いて、Ag、Ca、Cr、Cu、Fe、Mg、Ni、Ti、Zn、U及びThについてICPプラズマ発光分析装置（例えばSII製、SPS5520）にて標準添加法で測定を行う。ここで、同様の方法でブランクも測定して、ブランク分を差し引いて調整し、各元素における測定値とする。

以下、特に断りがない限り、本発明におけるNa、Ag、Ca、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Ni、Ti、Zn、U及びThの成分の含有率（含有量）は、このような方法で測定して得た値を意味するものとする。

[0058] 母粒子の平均粒子径は30～350nmであることが好ましく、60～300nmであることがより好ましい。

母粒子の平均粒子径が上記のような範囲にあると、本発明の分散液を研磨剤として用いた場合にスクラッチが少なくなり、また、分散性もよい。母粒子の平均粒子径が小さすぎると研磨レートが不足したり、粒子の安定性に問題が生じたりするので好ましくない。平均粒子径が大きすぎると、スクラッチが生じやすくなる傾向がある。

[0059] 母粒子の平均粒子径は、次の方法で測定して得た値を意味するものとする。

初めにセリアーシリカ複合酸化物微粒子（1）へ硝酸を加え子粒子のみを溶解する。さらに、純水を加え攪拌したのち遠心分離で母粒子を沈降させ、上澄み液を除去する。これを繰り返すことでサンドバス上で加熱、乾固させて母粒子のみを得る。その後、母粒子を水に分散させ、固形分濃度で1質量%含む水分散液を得た後、この水分散液を、公知のレーザー回折・散乱装置（例えば、HORIBA社製LA-950）を用いて、レーザー回折・散乱法により積算粒度分布（体積基準）を測定し、その粒度分布から平均粒子径（メジアン径）を求める。

[0060] なお、具体的な測定条件は下記の通りである。

i) LA-950V2のソフトウェアバージョンは7.02、アルゴリズムオプションは標準演算で、シリカの屈折率1.450、溶媒（純水）の屈折率1.333、反復回数は15回、サンプル投入バスの循環速度は5、攪拌速度は2とし、あらかじめこれらを設定した測定シーケンスを使用して測定を行う。

ii) サンプルを装置のサンプル投入口に透過率（R）の数値が90%になるように入れる。

iii) 透過率（R）の数値が安定した後、超音波を5分間照射し粒子径の測定を行う。

[0061] 母粒子の形状は特に限定されず、例えば、球状、俵状、繭型、短繊維状、四面体状（三角錐型）、六面体状、八面体状、不定形の他に表面に疣状突起を有するものや、金平糖状のものであってもよく、また、多孔質状のものであってもよいが、球状のものが好ましい。球状とは、母粒子の短径／長径比が0.8以下の粒子個数割合が10%以下のものである。母粒子は、短径／長径比が0.8以下の粒子個数割合が5%以下のものであることがより好ましく、0%のものであることが更に好ましい。

短径／長径比は、後述するセリアーシリカ複合酸化物微粒子（1）の短径／長径比の測定方法（画像解析法）と同様の方法で測定する。

[0062] <子粒子>

セリアーシリカ複合酸化物微粒子（1）は、上記のような母粒子の表面に設けられたシリカ層に、結晶性セリアを主成分とする子粒子が分散している。すなわち、母粒子の表面に、子粒子がシリカ層内で分散した状態で結合している。

[0063] 結晶性セリアは、次のように確認することができる。

セリアーシリカ複合酸化物微粒子（1）を、乳鉢を用いて粉碎し、例えば従来公知のX線回折装置（例えば、理学電気株式会社製、RINT1400）によってX線回折パターンを得ると、セリアの結晶相が検出される。特に

好ましくは、セリアの結晶相のみが検出される。

セリアの結晶相としては、C e r i a n i t e が挙げられる。

[0064] 子粒子は結晶性セリア（結晶性C e 酸化物）を主成分とし、その他のもの、例えばセリウム以外の元素を含んでもよい。

ただし、上記のように、セリアーシリカ複合酸化物微粒子（１）をX線回折に供するとセリアの結晶相のみが検出されることが好ましい。すなわち、この場合、セリア以外の結晶相を含んだとしても、その含有率は少ないか、あるいは固溶しているため、X線回折による検出範囲外となる。

なお、「主成分」の定義は前述の通りである。

[0065] 子粒子について、セリアーシリカ複合酸化物微粒子（１）をX線回折に供して測定される、結晶性セリアの最大ピーク高さ、例えば（１１１）面の結晶子径は１０～５０nm（半価全幅が０．８６～０．１７°）であり、１２～３０nm（半価全幅が０．７２～０．２８°）であることが好ましく、１３～２２nm（半価全幅が０．６６～０．３８°）であることがより好ましい。また、（１００）などの他の結晶面が最大ピークであってもよい。なお、本発明におけるセリアの平均結晶子径とは、最大ピーク高さが表れる結晶面の結晶ピークの半値全幅から求めた平均結晶子径をいう。

[0066] 例えば、結晶性セリアの（１１１）面の平均結晶子径は、次に説明する方法によって得られる。

初めに、セリアーシリカ複合酸化物微粒子（１）を、乳鉢を用いて粉碎し、例えば従来公知のX線回折装置（例えば、理学電気株式会社製、R I N T 1400）によってX線回折パターンを得る。そして、得られたX線回折パターンにおける $2\theta = 28$ 度近傍の（１１１）面のピークの半値全幅を測定し、下記のS c h e r r e r の式により、平均結晶子径を求める。

$$D = K \lambda / \beta \cos \theta$$

D：結晶子径（オングストローム）

K：S c h e r r e r 定数（本発明では $K = 0.94$ ）

λ ：X線波長（ 1.5419 オングストローム、Cuランプ）

β : 半値全幅 (rad)

θ : 反射角

[0067] 子粒子の見かけの平均の大きさは、10～55 nmであることが好ましく、15～30 nmであることがより好ましい。子粒子の形状は、球形であっても矩形であってもよいが、高い研磨速度を実現する点からは矩形が好ましい。母粒子上のセリア粒子は、単分散状態であっても、複数個の粒子が連結した状態であってもよい。子粒子セリアの大きさが55 nmより大きいと、セリアーシリカ複合酸化物微粒子(1)同士が凝結し解砕が困難となり、スクラッチが増加する傾向にある。

子粒子の大きさは、透過型電子顕微鏡を用いて30万倍に拡大した写真投影図(例えば後述する図2(C))において、任意の50個の子粒子について平均粒子径を測定し、これらを単純平均して得た値を意味する。

[0068] <シリカ層>

母粒子の表面に設けられたシリカ層は、非晶質シリカを主成分とする。「主成分」の定義は、前述の通りである。ここで、シリカ層に、セリウム、ランタン、ジルコニウム等が含まれると母粒子との結合が強固となる。本発明のシリカ層は、セリウムが含まれる層(セリウム含有シリカ層)であることが特に好ましい。セリアーシリカ複合酸化物微粒子(1)の製造工程においては、セリウムの金属塩を添加して結晶性セリア粒子(子粒子)を形成する工程が存在するが、この工程において、結晶性セリア粒子になりきらなかったセリウム原子が層内に残存し、セリウムを含有する層となりやすい。なお、焼成温度が高くなると、セリアがシリカ層から拡散し、層内にセリウムが残存しない場合があるが、このような場合も、上記のようなプロセスを経ている限り強度は損なわれない。

[0069] セリアーシリカ複合酸化物微粒子(1)においては、母粒子と子粒子とのバインダーとなるシリカ層が母粒子の上に形成され、シリカ層内に成長したセリア粒子が分散してなるので、シリカ母粒子とセリア子粒子を強固に結合し、セリアーシリカ複合酸化物微粒子(1)の安定性がより保たれる。研磨

組成物に適用した場合には、セリア粒子の脱落が少なく、セリア粒子の凝集によるスクラッチの発生がより抑制され、さらにセリア子粒子が小さいにもかかわらず基板への砥粒残りも少ない。なお、一部のシリカ層が欠落していても、母粒子上にセリア子粒子を結合させるシリカ層がセリア子粒子を十分に固定しているため、研磨機能的にはなんら問題ない。

[0070] セリアーシリカ複合酸化物微粒子（１）について透過型電子顕微鏡を用いて観察して得られる像（TEM像）では、母粒子の表面に子粒子の像が濃く現れるが、その子粒子の外側、すなわち、セリアーシリカ複合酸化物微粒子（１）の表面側には、相対的に薄い像として、シリカ層が現れる。また、セリアーシリカ複合酸化物微粒子（１）をEDS分析に供し、元素分布を得ると、粒子の表面側にC eが濃縮した部分が現れるが、更にその外側にS iが濃縮した部分が現れる。

また、上記のように透過型電子顕微鏡によって特定した前記シリカ層の部分に電子ビームを選択的に当てたEDS測定を行って当該部分のS i原子数%およびC e原子数%を求めると、S i原子数%が非常に高いことを確認することができる。具体的には、C e原子数%に対するS i原子数%の比（S i原子数%/C e原子数%）が0.9以上となる。

[0071] このようなシリカ層においては、焼成過程で、当該シリカ層中に分散成長した子粒子（セリア結晶粒子）と母粒子（シリカ粒子）の結合（力）が助長されると考えられる。よって、例えば、本発明の分散液を得る工程で、焼成して得られたセリアーシリカ複合酸化物微粒子（１）について湿式による解砕（凝集体を元の一次粒子に解す操作）を行うことで、セリアーシリカ複合酸化物微粒子（１）分散液が得られるが、シリカ層により、子粒子（セリア結晶粒子）が母粒子（シリカ粒子）より外れる事を防ぐ効果があるものと考えられる。この場合、局所的な子粒子の脱落は問題なく、また子粒子の表面までシリカ層で覆われていなくてもよい。子粒子が解砕工程で母粒子から外れない程度の強固さがあればよい。

[0072] このような構造により、研磨組成物に用いた場合、研磨速度が高く、面精

度やスクラッチの悪化が少ないと考えられる。また、一般的に、焼成セリア粒子は、結晶化しているため粒子表面の-OH基が少なく、また、セリアは、シリカや研磨基板、研磨パッドとは電位が異なり、アルカリpHから中性付近でマイナスのゼータ電位が減少して行き、弱酸性領域では逆のプラスの電位を持つ。そのため、電位の大きさの違いや極性の違いなどで研磨基材や研磨パッドにくっ付き、研磨基板や研磨パッドに残り易い。一方、セリアーシリカ複合酸化物微粒子（1）は、最外層の電位がシリカに起因した負電荷で覆われているためマイナスの電位を維持し、研磨基材や研磨パッドへの砥粒残りが起きにくい。

[0073] なお、上記のように、前記母粒子の表面に前記子粒子が結合してなる粒子の一部または全体をシリカ層が覆っているが、必ずしもシリカ層は、前記母粒子の表面に前記子粒子が結合してなる粒子の全体を完全に覆ってなくてもよい。すなわち、セリアーシリカ複合酸化物微粒子（1）の最表面にはシリカ層が存在しているが、シリカ層が存在していても、研磨時にシリカ層が容易に脱落し、基板とセリア子粒子が反応する形態であればよい。さらに、シリカ成分の一部が砥粒分散液に遊離してもよい。それらのシリカは、主にスラリー調製時にpH4～9とする際に、セリア粒子表面に沈着する。それらのシリカはセリア砥粒の電位を負とすることができる上に、研磨の阻害因子とならずむしろ研磨速度の向上が期待できる。

[0074] なお、この最外層のシリカ層は、易溶解性のシリカからなる層（易溶解性シリカ層）であることが好ましい。易溶解性のシリカは、基板と砥粒の凝着作用を有し、さらに研磨基板の水和層（脆弱層）形成を促進させ、その結果、研磨時の摩擦力が向上して研磨速度が向上すると推定している。

[0075] <セリアーシリカ複合酸化物微粒子（1）>

セリアーシリカ複合酸化物微粒子（1）において、前記母粒子と前記子粒子との質量比は100：11～316であることが好ましく、100：30～230であることがより好ましく、100：30～150であることが更に好ましく、100：60～120であることが特に好ましい。母粒子に対

する子粒子の量が少なすぎると、母粒子同士が結合し、粗大粒子が発生する場合がある。この場合に本発明の研磨組成物（研磨スラリー）は、研磨基板の表面に欠陥（スクラッチの増加などの面精度の低下）を発生させる可能性がある。また、母粒子に対する子粒子の量が多すぎても、コスト的に高価になるばかりでなく、資源リスクが増大する。更に、粒子同士の融着が進み、粗大化し、研磨基板の表面に欠陥（スクラッチ）を発生させる可能性がある。

[0076] セリアーシリカ複合酸化物微粒子（１）はシリカ微粒子（母粒子）の表面にシリカ層を配し、該シリカ層に粒子状の結晶性セリア（子粒子）が分散しているため、凹凸の表面形状を有している。

[0077] セリアーシリカ複合酸化物微粒子（１）の粒度分布は、「粒子連結型」であっても「単分散型」であっても良いが、基板との接触面積を高く保つことができ、研磨速度が速いことから、粒子連結型が望ましい。粒子連結型とは、２以上の母粒子同士が各々一部において結合しているもので、連結は３以下が好ましい。母粒子同士は少なくとも一方（好ましくは双方）がそれらの接点において溶着し、あるいはセリアが介在することで固化した履歴を備えることで、強固に結合しているものと考えられる。ここで、母粒子同士が結合した後に、その表面にセリウム含有シリカ層が形成された場合の他、母粒子の表面にセリウム含有シリカ層が形成された後、他のものに結合した場合であっても、粒子連結型とする。

連結型であると基板との接触面積を多くとることができるため、研磨エネルギーを効率良く基板へ伝えることができる。そのため、研磨速度が高い。

[0078] セリアーシリカ複合酸化物微粒子（１）は、画像解析法で測定された短径／長径比が０．８０未満（好ましくは０．６７以下）である粒子の個数割合は４５％以上であることが好ましい。

ここで、画像解析法で測定された短径／長径比が０．８０未満である粒子は、粒子結合型のものと考えられる。

セリアーシリカ複合酸化物微粒子（１）の形状は、格別に制限されるもの

ではなく、粒子連結型粒子であっても、単粒子（非連結粒子）であってもよく、通常は両者の混合物である。

ここで、被研磨基板に対する研磨レート向上を重視する場合は、セリアーシリカ複合酸化物微粒子（１）の画像解析法で測定された短径／長径比が０．８０未満（好ましくは０．６７以下）である粒子の個数割合は４５％以上（より好ましくは５１％以上）であることが好ましい。

また、同じく被研磨基板上の表面粗さが低い水準にあることを重視する場合は、セリアーシリカ複合酸化物微粒子（１）の画像解析法で測定された短径／長径比が０．８０以上（好ましくは０．９以上）である粒子の個数割合は４０％以上であることが好ましく、５１％以上がより好ましい。

なお、前記粒子連結型粒子とは、粒子間に再分散できない程度の化学結合が生じて粒子が連結してなるもの（凝結粒子）を意味する。また、単粒子とは、複数粒子が連結したものではなく、粒子のモルホロジーに関係なく凝集していないものを意味する。

前記の被研磨基板に対する研磨レート向上を重視する場合における、本発明の複合酸化物微粒子分散液としては、次の態様１を挙げることができる。

〔態様１〕本発明の複合酸化物微粒子が、更に、画像解析法で測定された短径／長径比が０．８未満である粒子の個数割合が４５％以上であることを特徴とする、本発明の分散液。

また、前記被研磨基板上の表面粗さが低い水準にあることを重視する場合における、本発明の複合酸化物微粒子分散液としては、次の態様２を挙げることができる。

〔態様２〕本発明の複合酸化物微粒子が、更に、画像解析法で測定された短径／長径比が０．８以上である粒子の個数割合が４０％以上であることを特徴とする、本発明の分散液。

[0079] 画像解析法による短径／長径比の測定方法を説明する。透過型電子顕微鏡により、本発明の複合酸化物微粒子を倍率３０万倍（ないしは５０万倍）で写真撮影して得られる写真投影図において、粒子の最大径を長軸とし、その

長さを測定して、その値を長径（DL）とする。また、長軸上にて長軸を2等分する点を定め、それに直交する直線が粒子の外縁と交わる2点を求め、同2点間の距離を測定し短径（DS）とする。これより、短径／長径比（DS／DL）を求める。そして、写真投影図で観察される任意の50個の粒子において、短径／長径比が0.80未満または0.80以上である粒子の個数割合（％）を求める。

[0080] 本発明の複合酸化物微粒子は前述の粒子連結型であることがより好ましいが、その他の形状のもの、例えば球状粒子を含んでいてもよい。

[0081] セリアーシリカ複合酸化物微粒子（1）は、比表面積が $4 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $20 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。

[0082] ここで、比表面積（BET比表面積）の測定方法について説明する。

まず、乾燥させた試料（0.2 g）を測定セルに入れ、窒素ガス気流中、 250°C で40分間脱ガス処理を行い、その上で試料を窒素30体積％とヘリウム70体積％の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る。次に、上記混合ガスを流しながら試料の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、試料の比表面積を測定する。

このようなBET比表面積測定法（窒素吸着法）は、例えば従来公知の表面積測定装置を用いて行うことができる。

本発明において比表面積は、特に断りがない限り、このような方法で測定して得た値を意味するものとする。

[0083] 本発明のセリアーシリカ複合酸化物微粒子（1）の平均粒子径は $50 \sim 350 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $170 \sim 260 \text{ nm}$ であることがより好ましい。セリアーシリカ複合酸化物微粒子（1）の平均粒子径が $50 \sim 350 \text{ nm}$ の範囲にある場合、研磨組成物に適用した際に砥粒の研磨速度が高くなり好ましい。

ここで、一般に研磨用粒子は 50 nm 以下では砥粒個数は増加するがサイズが小さすぎて個々の砥粒の研磨力が不足するため、研磨速度が遅くなる。

本発明のセリアーシリカ複合酸化物微粒子のセリアの平均結晶子径は10～50nmと小さいが、セリアはコアのシリカ母粒子上に形成された最外層のシリカ層に分散して存在するため、セリアーシリカ複合酸化物微粒子(1)のサイズは結晶性のセリア微粒子(焼成型のセリア微粒子)と同等となり、研磨に適した十分なサイズとなる。さらに、セリア子粒子を覆うシリカ層は研磨時の圧力や摩擦力で容易に脱落してセリアが露出するため、高い研磨速度を示す。

[0084] セリアーシリカ複合酸化物微粒子(1)の平均粒子径は、レーザー回折・散乱法により積算粒度分布(体積基準)を測定し、その粒度分布から求めるものとする。具体的には、母粒子の平均粒子径と同じ方法によって求めることができる。但し、複合微粒子の測定時は、屈折率の設定はセリアとシリカの仕込み組成比からセリアとシリカの体積比を算出し、体積比に応じてセリアとシリカの屈折率を按分して算出した計算屈折率を用いた。具体的には、準備例1のセリアーシリカ複合酸化物微粒子(1)の場合は、1.651を使用した。

[0085] 《変性マイクロフィブリルセルロース》

本発明の変性マイクロフィブリルセルロースは、セルロースユニットがカルボキシ基を有するものであり、好ましくはセルロースユニットのC6位の水酸基の少なくとも一部がカルボキシ基に酸化されたものである。

前記セルロースユニットのC6位の水酸基の少なくとも一部がカルボキシ基に酸化されてなる変性マイクロフィブリルセルロースにおいては、カルボキシ基以外に所望により水酸基又はカルボキシ基以外の有機基を有していても構わない。前記水酸基は、酸化などの変性を受けていないセルロース固有の水酸基を意味する。具体的には前記セルロースユニットのC2位、C3位又はカルボキシ基に酸化されていないC6位の水酸基を指す。また、前記有機基は、前記セルロースユニットのC2位、C3位又はカルボキシ基に酸化されていないC6位の炭素原子に直接又は連結基を介して結合してなるものである。この様な連結基の例として、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ を挙げることができる。

。

なお、後述のように、前記セルロースユニットのC 6 位の水酸基の少なくとも一部がカルボキシ基に酸化されてなる変性マイクロフィブリルセルロースのカルボキシ基は、カルボキシ基の水素原子がアンモニウムに置換された構造であっても構わない。

また、前記セルロースユニットのC 6 位の水酸基の少なくとも一部がカルボキシ基に酸化されてなる変性マイクロフィブリルセルロース（該カルボキシ基の水素原子がアンモニウムに置換された構造である場合も含む）において、該カルボキシ基は、連結基を介してC 6 位の炭素原子と結合していても構わない。このような連結基の例として、 $-CH_2-O-CH_2-$ を挙げることができる。

[0086] 本発明の変性マイクロフィブリルセルロースは、例えば、天然由来のセルロース固体（パルプ）原料を機械的に解砕後、酸化することで解膠されたものであり、表面に酸化基を有した微細化した繊維である。すなわち、天然セルロースの生合成の過程においては、ほぼ例外なくマイクロフィブリルと呼ばれるナノファイバーがまず形成され、これらが多束化して高次の固体構造を構成するが、酸化（表面改質）することにより、上記マイクロフィブリル間の強い凝集力の原動となっている表面間の水素結合を弱め（解膠）、結果としてセルロース分子が複数束になったマイクロフィブリルとなり、また、セルロース表面の水酸基（セルロース分子中の各グルコースユニットのC 6 位の水酸基）の一部が酸化され、カルボキシル基となる。

[0087] 第6位の炭素の一級水酸基等が酸化改質されている本発明の変性マイクロフィブリルセルロースは、砥粒と親和性を持つと考えられ、砥粒がセルロースの水分散液の構造中にトラップされているものと思われる。このことは、それらを混合すると、表面電位が変化し、粘度が低下することからも理解できる。また、この変性マイクロフィブリルセルロースは、これらの最外層の酸化基が存在するために、高い負の流動電位を有しており、分散性がよい。また、この変性マイクロフィブリルセルロースは、繊維状であるという特性は維持

されているので、繊維が絡み合って構造粘性（増粘効果）を示すが、せん断速度の増加によって、粘性が急速に低下する擬塑性流動を示す。

[0088] したがって、本発明の変性マイクロフィブリルセルロースを用いることにより、上記のような、（a）流動性向上と圧力伝達性向上による高研磨速度、（b）流動性向上による低欠陥（スクラッチの発生抑制）、（c）変性マイクロフィブリルセルロースの繊維形状が持つスカベンジャー効果による低砥粒残、（d）変性マイクロフィブリルセルロースの砥粒分散効果による保存安定性、再分散性、及び研磨パッドにおける偏析抑制、（e）非プレストン効果（擬塑性流動）に基づく回路基板平坦性の改良、（f）研磨パッドに粒子が残留し難いことによる研磨パッドの使用寿命の長期化、（g）保存あるいは輸送中の砥粒の凝集、粗大化を防止することによるディフェクトの発生防止等を実現することができる。

[0089] なお、本発明の変性マイクロフィブリルセルロース単独では、研磨効果は殆どない。

[0090] 一方、機械的な摩砕で得ることができるマイクロフィブリルセルロースも存在するが、このようなセルロースは、本発明で使用される変性マイクロフィブリルセルロースのように酸化（表面改質）されておらず、砥粒との親和性において、本発明における変性マイクロフィブリルセルロースとは異なると考えられる。本発明者らが、砥粒としてセリア系複合粒子を用いて、この表面改質されていないマイクロフィブリルセルロースの効果を確認したところ、研磨速度の向上は認められなかった（比較例4及び5）。

[0091] また、カルボメチルセルロース（CMC）のような一般的なセルロースは、繊維状であり、かつ側鎖に－OH基を有するために、水溶液中では高い構造粘性を示すという性質を利用して研磨速度の向上が図れるとした特許が提案されてはいるが、本発明者らが、砥粒としてセリア系複合粒子を用いて確認したところ、研磨速度の向上は認められなかった（比較例6）。

[0092] これらのセルロース類は、側鎖に酸化基を有していないため、砥粒と相互作用がないと考えられる。

[0093] 本発明の研磨組成物における変性マイクロフィブリルセルロースの含有量としては、100～10000ppmであることが好ましく、500～8000ppmであることがより好ましく、1000～6000ppmがさらに好ましく、1000～4000ppmが最も好ましい。100ppmより低いと、研磨特性が向上しないか、向上してもごく僅かとなる場合があり、10000ppmより高いと、増粘するためにハンドリング性が悪くなる傾向にある。

[0094] 本発明の変性マイクロフィブリルセルロースは、Na及びKの各含有量が100ppm以下であり、50ppm以下であることが好ましく、10ppm以下であることがより好ましい。さらに、Ag、Al、Ca、Cr、Cu、Fe、Mg、Ni、Ti、Zn及びZrの各含有量が100ppm以下であることが好ましく、50ppm以下であることがより好ましく、10ppm以下であることがさらに好ましい。

かかる変性マイクロフィブリルセルロースの金属含有量（含有率）は、200℃での灼熱残渣量を基準に変性マイクロフィブリルセルロース重量当たりの含有量として算出する。また、変性マイクロフィブリルセルロース中に含まれるNa等の個々の金属含有量（重量）の測定は、セリアーシリカ複合酸化物微粒子（1）の母粒子における測定に準じて行うことができる。

[0095] このような変性マイクロフィブリルセルロースとしては、カルボキシ基の水素原子がアンモニウムに置換されたアンモニウム型変性マイクロフィブリルセルロースを好適に例示することができる。すなわち、通常の変性マイクロフィブリルセルロースの製造においては、Na又はKを含む試薬を用いて処理することから、カルボキシ基の水素原子がNa又はKに置換され、製造された変性マイクロフィブリルには100ppm超のNa又はKを含んでいるが、これをアンモニウムに変換してNa等を除去する。ここで、アンモニウムとは、 NH_4^+ の他、 NH_4^+ の1又は2以上の水素原子が有機基に置換された有機アンモニウムを含む。これにより、金属汚染を防止できると共に、研磨速度をより向上させることができる。なお、Na及びKの除去と同時に、他の金

属も同時に除去することができる。

[0096] 本発明の変性マイクロフィブリルセルロースは、酸化変性により、水酸基の一部がアルデヒド基やケトン基に変換される場合があるが、本発明においては、酸化変性されたカルボキシ基が重要となる。なお、本発明の変性マイクロフィブリルセルロースにおけるカルボキシル基には、アンモニウム等の塩の形態を含む。

[0097] 本発明の変性マイクロフィブリルセルロース分子中の各グルコースユニットのC 6 位の水酸基が選択的に酸化されているかどうかは、例えば、 ^{13}C -NMRチャートにより確認することができる。すなわち、酸化前のセルロースの ^{13}C -NMRチャートで確認できるグルコース単位の1級水酸基のC 6 位に相当する62 ppmのピークが、酸化反応後には消失しており、それと同時にカルボキシル基に由来するピーク(178 ppm)が現れる。

[0098] 本発明の変性マイクロフィブリルセルロースにおけるカルボキシル基の含有量としては、0.5~2.8 mmol/gであることが好ましく、0.8~2.8 mmol/gであることがより好ましく、1.0~2.8 mmol/gであることがさらに好ましい。カルボキシル基の含有量が上記範囲にあることにより、本発明特有の研磨特性(高研磨速度、低砥粒残等)をより有効に実現することができる。また、高い保存安定性、再分散性等を得ることができる。

[0099] このカルボキシ基の含有量の測定は、例えばWO 2011/074301の段落[0044]に記載の方法で実施することができる。ただし、測定に使用する試料は、弱酸と弱塩基が共存している場合には、予め、陽イオン樹脂で処理し、さらに両性イオン交換樹脂処理した溶液を0.1 N水酸化ナトリウム水溶液で元のpHに調整した溶液を測定用試料とする。具体的には、以下の通りである。

固形分濃度0.1%のセルロースのスラリーを50 mL調製し、0.1 M塩酸溶液を加えて、pH 2.5とした後、0.05 Nの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、電気伝導度計(堀場製 型式:F 54)により電気伝導度を

測定する。測定は、pH 11になるまで続ける。この操作により、図1に示されるようなグラフが得られる。

- [0100] 図1中の曲線部分(A)に示されるように、水酸化ナトリウムの添加の初期には塩酸からのプロトンの中和により、急激に電導度が低下する。続いて、曲線部分(B)で示されるように、弱酸(カルボキシル基)が中和され、電導度の低下が穏やかになる。弱酸の中和が完了すると、曲線部分(C)に示されるように、水酸化ナトリウムの添加によって電導度が上昇し始める。本発明におけるカルボキシル基含有量の測定では、曲線部分(A)の近似線と曲線部分(B)の近似線の交点Dから、曲線部分(B)の近似線と曲線部分(C)の近似線の交点Eまでに消費された水酸化ナトリウム量(a)(すなわち、弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量(a))から、下式を用いてカルボキシル基量を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{カルボキシル基含有量 (mmol/g パルプ)} \\ & = a \text{ (ml)} \times 0.05 / \text{セルロース重量 (g)} \end{aligned}$$

- [0101] また、コロイド滴定(流動電位によるカチオンポリマー滴定法)によるカルボキシル基の含有量としては、カルボキシル基が1.0~2.5 mmolであることが好ましく、1.0~2.0 mmolであることがより好ましい。具体的な測定方法としては、固形分濃度0.1%のセルロースのスラリーを100 mL調製し、0.1%アンモニア水でpH 7に調整した後、この溶液を攪拌しながら、流動電位計(京都電子工業製PCD-500)を用いて、0.001 Nカチオンポリマー(WAKO製 塩化ジアリルジメチルアンモニウム)を滴下しながら、流動電位が中和されて零となる添加量(a)を求める。

$$\begin{aligned} & \text{カルボキシル基含有量 (mmol/g)} \\ & = a \text{ (ml)} \times 0.001 / \text{セルロース重量 (g)} \end{aligned}$$

- [0102] なお、カルボキシル基含有量の調整は、後述するように、セルロース繊維の酸化工程で用いる共酸化剤の添加量や反応時間を制御することにより行うことができる。

[0103] 本発明の変性マイクロフィブリルセルロースは、水酸基が、一部、アルデヒド基やケトン基に変換されている場合があるが、本発明においては、還元剤を用いてアルデヒド基およびケトン基の一部ないし全部を水酸基に戻してもよい。例えば、セミカルバジド法による測定でのアルデヒド基とケトン基の総含有量を、 0.5 mmol/g 以下とすることが好ましく、 $0 \sim 0.2 \text{ mmol/g}$ とすることがより好ましく、実質的に含まないようにすることがさらに好ましい。なお、アルデヒド基やケトン基の含有量の測定は、例えば、特許5744775号に記載の方法により行うことができる。

[0104] 本発明の変性マイクロフィブリルセルロースの形状としては、数平均繊維径が $1 \sim 100 \text{ nm}$ 、数平均繊維長が $0.01 \sim 300 \mu\text{m}$ 、数平均繊維長と数平均繊維径の比（数平均繊維長／数平均繊維径）が $10 \sim 3000$ の繊維状セルロースであることが好ましい。

[0105] 数平均繊維径としては、上記のように、 $1 \sim 100 \text{ nm}$ が好ましいが、分散安定性の点から、 $2 \sim 100 \text{ nm}$ がより好ましく、 $3 \sim 80 \text{ nm}$ がさらに好ましい。

数平均繊維径 1 nm 未満の変性マイクロフィブリルセルロースの製造は極めて困難であり、仮に製造できたとしても、研磨速度向上に寄与しないおそれがある。逆に上記数平均繊維径が 100 nm を超えると、セルロース分子当たりの酸化基量が少なくなり、砥粒との相互作用が低下するおそれがある。また、上記セルロース繊維の最大繊維径は、 1000 nm 以下であることが好ましく、 500 nm 以下であることがより好ましい。

[0106] また、数平均繊維長（繊維の長手方向長さ）としては、上記のように、 $0.01 \sim 300 \mu\text{m}$ が好ましいが、分散安定性の点から、 $0.03 \sim 100 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.05 \sim 50 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。すなわち、上記数平均繊維長が上記範囲未満であると、擬組成流動的なレオロジー効果が低下するおそれがあり、逆に上記数平均繊維長が上記範囲を超えると、セルロース繊維が沈降してしまい、セルロース繊維を配合することによる機能性を発現することができないおそれがある。また、上記セルロース繊維の最大

繊維長は、 $3000\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $500\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

- [0107] 数平均繊維長と数平均繊維径の比（数平均繊維長／数平均繊維径）としては、上記のように、 $10\sim3000$ が好ましいが、研磨特性および取扱いの観点から、 $10\sim1000$ がより好ましく、 $10\sim500$ がさらに好ましい。

数平均繊維長／数平均繊維径の値が 10 未満は製造が極めて困難であり、仮に製造できたとしても、研磨パッドからの押し圧を砥粒に効果的に伝達することができず、研磨速度が向上しないおそれがある。逆に、数平均繊維長／数平均繊維径の値が 1000 を超えると、セルロース繊維の沈降や粘度が上昇し研磨パッド上に均一に研磨組成物が広がらず、研磨組成物としての取扱いが困難になるおそれがある。

- [0108] 本発明の研磨組成物における変性マイクロフィブリルセルロースの質量割合は、優れた研磨性能を示すうえで、 $200\text{質量ppm}\sim2.0\text{質量}\%$ が好ましい。変性マイクロフィブリルセルロースの割合が 200質量ppm 未満の研磨組成物では、研磨効果の向上がみられないおそれがある。変性マイクロフィブリルセルロースの割合が $2.0\text{質量}\%$ を超える研磨組成物では、研磨組成物の粘度が研磨用途に適用するには高くなり過ぎる傾向がある。特に研磨時の摩擦が高くなり過ぎるため、基板がうまく回転せず、研磨できない場合がある。

- [0109] 本発明の研磨組成物において、砥粒に対する変性マイクロフィブリルセルロースの質量比（変性マイクロフィブリルセルロース／砥粒）は、優れた研磨性能を示すうえで $0.002\sim20$ の範囲が好ましく、 $0.005\sim15$ の範囲がより好ましく、 $0.01\sim10$ の範囲がさらに好ましく、 $0.01\sim5$ の範囲が最も好ましい。砥粒に対する前記変性マイクロフィブリルセルロースの量が、 0.002 未満の場合、砥粒に対する変性マイクロフィブリルセルロース量が不足して研磨速度が上がり難い傾向がある。また、砥粒に対する前記変性マイクロフィブリルセルロースの量が 20 を超える場合、砥粒個数に対

して変性マイクロフィブリルセルロース量が過剰となり、研磨性能の向上が見られない傾向がある。

[0110] 上記本発明の変性マイクロフィブリルセルロースの数平均繊維径、数平均繊維長、最大繊維長、最大繊維径の測定は、例えば、特許5744775号の段落[0023]の記載の方法（繊維径）、及びこれに準拠した方法（繊維長）により行うことができる。

[0111] すなわち、数平均繊維径は、例えば次のようにして行うことができる。固形分率で0.05～0.1質量%の微細セルロースの水分散体を調製し、その分散体を、親水化処理済みのカーボン膜被覆グリッド上にキャストして、透過型電子顕微鏡（TEM）の観察用試料とする。なお、大きな繊維径の繊維を含む場合には、ガラス上へキャストした表面の走査型電子顕微鏡（SEM）像を観察してもよい。そして、構成する繊維の大きさに応じて5,000倍、10,000倍あるいは50,000倍のいずれかの倍率で電子顕微鏡画像による観察を行う。その際に、得られた画像内に縦横任意の画像幅の軸を想定し、その軸に対し、20本以上の繊維が交差するよう、試料および観察条件（倍率等）を調節する。そして、この条件を満たす観察画像を得た後、この画像に対し、1枚の画像当たり縦横2本ずつの無作為な軸を引き、軸に交錯する繊維の繊維径を目視で読み取っていく。このようにして、最低3枚の重複しない表面部分の画像を、電子顕微鏡で撮影し、各々2つの軸に交錯する繊維の繊維径の値を読み取る（したがって、最低20本×2×3＝120本の繊維径の情報が得られる）。このようにして得られた繊維径のデータにより、数平均繊維径および最大繊維径を算出する。

[0112] 本発明の変性マイクロフィブリルセルロースは、通常、I型結晶構造を有する。I型結晶構造を有することは、例えば、広角X線回折像測定において、 $2\theta = 14 \sim 17^\circ$ 付近及び $2\theta = 22 \sim 23^\circ$ 付近の2つの位置に典型的なピークを示すことから同定することができる。

[0113] 続いて、上記説明した本発明で用いる変性マイクロフィブリルセルロースの製造方法について説明する。かかる変性マイクロフィブリルセルロースの製造

方法としては、セルロースユニットのC 6 位の水酸基の少なくとも一部を酸化できる方法であれば特に制限されるものではなく、従来公知の方法によって製造することができる。具体的には、特開2009-243014号公報記載の方法や、特開2013-181169号公報記載の方法などを例示することができる。

[0114] 本発明で用いる変性マイクロフィブリルセルロースは、機械的解砕工程、酸化反応工程、精製工程、微細化工程などを経て製造することができる。

[0115] [機械的解砕工程]

繊維束状構造を持つグルコース構造体(マイクロフィブリルセルロース、キチン、キトサン等)を水(分散媒体)に分散させた後、ニーダー、湿式解砕機等のせん断力の大きな解砕機でスラリー化する。天然セルロースが増粘し、分散を見定めた段階で終了とする。ここで、天然セルロースとしては、植物由来のセルロースを挙げることができ、具体的に、針葉樹系パルプ、広葉樹系パルプ、バガスパルプ、麦わらパルプ、竹等を例示することができる。

[0116] [酸化反応工程]

上記工程で得た天然セルローススラリーと、N-オキシル化合物とを水(分散媒体)に分散させた後、共酸化剤を添加して、反応を開始する。反応進行に伴ってカルボキシ基が生成され、pHが低下することから、アルカリ水溶液等により、pHを9~12、好ましくは10~11に保ち、pHの低下がなくなるまで反応を進める。ここで、共酸化剤とは、酸化触媒として用いられるN-オキシル化合物を酸化する物質であり、例えば、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸、過ハロゲン酸や、それらの塩を用いることができる。これらの中でも、次亜塩素酸ナトリウム、次亜臭素酸ナトリウム等の次亜ハロゲン酸アルカリ金属塩が好ましい。

なお、酸化反応工程における処理は、上記に限られたものではなく、オゾン、オゾンあるいは酸素含有マイクロナノバブルを用いることもできる。

[0117] また、上記N-オキシル化合物としては、例えば、一般に酸化触媒として用いられるニトロキシラジカルを有する化合物を挙げることができる。上記

N-オキシル化合物は、水溶性の化合物が好ましく、具体的に、ピペリジニニトロキシオキシラジカルが好ましく、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノオキシラジカル (TEMPO) が特に好ましい。

[0118] [還元工程]

酸化反応工程後、必要に応じて、還元処理を施すことができる。本工程においては、上記酸化反応処理において生成したアルデヒド基やケトン基を水酸基に還元する。具体的には、酸化反応後のセルロースを水に分散し、pHを10程度に調整して、 NaBH_4 等の各種還元剤により還元を行う。

[0119] [精製工程]

本工程では、未反応の共酸化剤等の各種副生成物等を除去する。精製方法としては、水洗等の通常の精製方法を採用することができる。

[0120] [微細化工程]

本工程では、精製したセルロース繊維を、分散媒体中に分散（解繊）させ、微細化処理されたセルロース繊維の分散体を得る。分散媒としては、水や有機溶媒を用いることができる。分散装置としては、高圧ホモジナイザー、超高圧ホモジナイザー、高速せん断ミキサー、超音波分散処理装置、レファイナー、ビーター等を用いることができる。この分散体を乾燥することによって、本発明で用いる変性マイクロフィブリルセルロースを得ることができる。なお、分散体を乾燥することなく、そのまま分散体の状態で研磨剤組成物に用いてもよい。

[0121] [不純分除去工程]

微細化工程で得られる分散液中に含まれるアルカリ金属を除去することが好ましい。分散液は、製法上Na等のアルカリ金属を含んでいるので、半導体分野等に用いるのには好ましくない。本工程においてアルカリ金属等を除去することにより、半導体分野への使用が可能となる。また、アルカリ金属と同様に、アルカリ土類金属、遷移金属を除去することが好ましい。

具体的には、イオン交換法、洗浄法などが挙げられるが、効率面からイオン交換法が好ましい。イオン交換法は、少なくともアルカリ金属に対するイ

オン交換能を有するものを用いればよく、必要に応じて、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属に対するイオン交換能を有するイオン交換樹脂を用いることができる。アルカリ金属、アルカリ土類金属を効率的に除去するためには、強酸性型の陽イオン交換樹脂が好ましく、また遷移金属を効率的に除去するためには、キレート型イオン交換樹脂が好ましく、更にこれらを組み合わせて行うことが最も好ましい。

またイオン交換法は、バッチ式とカラム式があるが、不純分を除去できれば、特に限定されない。また、イオン交換時のセルロース繊維の濃度は、0.05～3%濃度が好ましい。この濃度よりも高い場合は、セルロース繊維の粘度が高く、イオン交換樹脂と不純分が十分に接触せずイオン交換に必要以上に時間がかかり、また、不純分が完全に除去できないおそれがある。また、濃度が低すぎる場合は、処理後に得られるセルロース繊維の量が少なくなるため、処理回数を増やす必要があるため経済性が悪くなる。

また、イオン交換時のpH条件としては、不純分が除去できれば特に限定されないが、 $\text{pH} < 7$ であることが好ましく、 $\text{pH} < 4$ であることがより好ましい。 $\text{pH} < 4$ とすることにより、マイクロフィブリルセルロース中の不純分をより容易に除去することができる。

[0122] また、変性マイクロ分散液を $\text{pH} < 4$ とすることにより、本発明の変性マイクロフィブリルセルロースはゲル状物となるので、上澄みと分離ができる。水に分散したスクラッチの原因となるシリカ、夾雑物等の粗粒は $\text{pH} > 4$ では負に帯電しているために、水中に分散している。従って、この操作により粗粒の低減化が可能となる。好ましくはこの操作を2～4程度回行う。

[0123] なお、繊維束状構造を持つグルコース構造体は天然由来であるため、アルカリ、アルカリ土類金属だけでなく、ウラン、トリウム等の含有量に多寡があるが、上記のように陽イオン交換樹脂、キレート樹脂等の処理により除去することが可能である。また、まれに、陰イオンを含む場合も見られるが、この場合は陰イオン交換樹脂を併用することが好ましい。

[0124] [アンモニア変換工程]

また、不純分除去工程と同時若しくは後に、変性マイクロフィブリルセルロースをアンモニウム型変性マイクロフィブリルセルロースとすることが好ましい。例えば、変性マイクロフィブリルセルロースを含む分散液を、イオン交換樹脂を用いてイオン交換した後、アンモニア又はアミンを添加することにより、カルボキシ基の水素原子がアンモニウム等に変換されたアンモニウム型変性マイクロフィブリルセルロースとすることができる。ここで、イオン交換樹脂としては、強酸性型の陽イオン交換樹脂が好ましい。

[0125] なお、アンモニウム型変性マイクロフィブリルセルロースを含む研磨組成物を調製する場合、砥粒の添加は、いずれの時期に行ってもよい。すなわち、砥粒は、イオン交換の前又は後に添加することができ、また、アンモニア又はアミンを添加する前又は後に行うことができる。

具体的には、変性マイクロフィブリルセルロースを含む分散液を、イオン交換樹脂を用いてイオン交換した後、アンモニア又はアミンを添加し、砥粒を添加することができる。また、変性マイクロフィブリルセルロースを含む分散液を、イオン交換樹脂を用いてイオン交換した後、砥粒を添加し、アンモニア又はアミンを添加することができる。さらに、変性マイクロフィブリルセルロース及び砥粒を含む分散液を、イオン交換樹脂を用いてイオン交換した後、アンモニア又はアミンを添加することができる。

[0126] [遠心分離工程]

さらに、微細化工程後に、不純分を除去したセルロース繊維を遠心分離することが好ましい。この工程では、繊維長の短いセルロース繊維と繊維長の長いセルロース繊維の分離を行う。本工程を設けることにより、最適な繊維長のセルロース繊維を得ることができ、これによりさらに研磨速度を向上させることができる。

遠心分離の方式は、バッチ式、連続式に分類され、連続式遠心分離機は、沈降物の自動排出式、清澄液の自動排出式や、ローター内部に分離板を備えたものや、ローターが円筒型、ボウル型など様々に分類される。十分な遠心加速度がかけられ、更に繊維長の長い成分と短い成分が十分に分離できれば

、方式は特に限定されないが、これらをほぼ完全に分離するためには、バッチ式で行い、その後、水を加え、デカンテーションを行う方法が望ましい。繊維長の短いセルロース繊維を含む層（少し濁りのある上澄み層）は粘度が低く、繊維長の長いセルロース遷移を含む層（半透明の下層）は粘度が非常に高いため、デカンテーションによる分離は容易である。遠心加速度は、遠心処理時間にもよるが、3000G以上、好ましくは5000G以上、更に好ましくは7000G以上、最も好ましくは8000G以上で処理を行うことが好ましい。遠心分離工程でのセルロース繊維の濃度は、0.05～3%濃度が好ましい。この濃度よりも高い場合は、セルロース繊維分散液の粘度が高く、繊維長の長いものと短いものが十分に分離できないおそれがある。またこの濃度よりも低い場合は、処理量が増えるため不経済である。遠心分離操作を2段階に分けて行うことによって、砥粒に含まれる0.5μm以上の粗粒を取り除くことができる。

[0127] [pH調整工程等]

デカンテーション工程を行った後は、必要に応じて無機酸、有機酸、アンモニア、アミンなどでpHを調整することができる。セルロース繊維は概ね中性であるが、砥粒のpHと大きく異なる場合は、砥粒と混合した場合にpHショックで砥粒の凝集が生じる可能性があるため、あらかじめ砥粒のpHと合わせることができる。

またデカンテーションして得られた下層のセルロース繊維は、非常に粘度が高く取扱い難いため、イオン交換水を加えて濃度を下げて粘度調整することもできる。

[0128] 《分散媒》

本発明の分散媒は、好ましくは水を主成分とする。なお、「主成分」の定義は、前述の通りである。分散媒としては、例えば純水、超純水、イオン交換水のような水を用いることができる。また、分散媒は、有機溶媒を含んでもよい。有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、メチルイソカルビノールなどのアルコール類；

アセトン、2-ブタノン、エチルアミルケトン、ジアセトンアルコール、イソホロン、シクロヘキサノンなどのケトン類；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1，4-ジオキサン、3，4-ジヒドロ-2H-ピランなどのエーテル類；2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、エチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類；2-メトキシエチルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、2-ブトキシエチルアセテートなどのグリコールエーテルアセテート類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、乳酸エチル、エチレンカーボネートなどのエステル類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素類；塩化メチレン、1，2-ジクロロエタン、ジクロロプロパン、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；N-メチル-2-ピロリドン、N-オクチル-2-ピロリドンなどのピロリドン類などを例示することができる。

[0129] 《本発明の研磨組成物におけるその他の成分・条件等》

＜pH条件＞

本発明の研磨組成物は、pH 4～9であることが好ましい。pHが4未満であると、本発明のセリア系複合微粒子中のセリアの溶出の可能性があり、また、酸化還元電位が変化するため、研磨速度の低下あるいは不安定化が起こるおそれがある。また、変性マイクロフィブリルセルロースの流動電位も低下する傾向にある。pHが9を超えると、本発明のセリア系複合微粒子中のシリカの溶出によるpH変化が生じやすくなると共に、本発明の変性マイクロフィブリルセルロースの-COONa基又は-COOH基におけるイオン交換等によるpH変化が生じやすくなり、研磨特性が変化するおそれがある。

[0130] 研磨組成物をpH 7以上に調整するときは、pH調整剤として、アルカリ

性のものが使用される。望ましくは、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、テトラメチルアミンなどのアミンが使用される。

[0131] 研磨組成物を pH 7 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、酢酸、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、グリセリン酸などのヒドロキシ酸類の様な有機酸や、塩酸、硝酸などの鉱酸が使用される。

[0132] < pH 緩衝・イオン強度条件 >

本発明の研磨組成物においては、0.0001~0.13 mol/L、好ましくは0.0003~0.1 mol/Lの酢酸基又は硝酸基を含む酸成分と、0.003~0.13 mol/L、好ましくは0.01~0.1 mol/Lのアンモニウム又はアミンを含む塩基成分と含むことが好ましい。これにより、pHの安定化による研磨特性の安定化が図られると同時にイオン強度の上昇による研磨速度の向上が図られる。

[0133] 酸成分としては、硝酸塩、酢酸塩などを用いることができる。塩基成分としては、アンモニウム又はアミンを含む化合物などを用いることができる。具体的には、アンモニウム、アミンを含む硝酸塩、酢酸塩などを用いることができる、一塩基酸である硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウムが特に好ましい。

[0134] 本発明の研磨組成物（研磨用スラリー）のイオン強度としては、0.007以上のものであることが好ましい。研磨組成物のイオン強度が0.007以上である場合、研磨速度の改善が見られる。このイオン強度の上限は0.1程度であり、0.01~0.04であることがより好ましい。なお、本発明の研磨組成物のイオン強度は、下式から算出される値を意味するものとする。

[0135] [数1]

$$J = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2$$

[0136] ここで式中の J はイオン強度を表す。 C_i は各イオンのモル濃度を表し、 Z_i は各イオンの価数を表す。なお、各イオンのモル濃度は、各物質の研磨組成物の pH において解離する物質のイオン濃度であるため、各物質の酸解離定数 pK_a あるいは塩基解離定数 pK_b を用いて算出する。研磨組成物に A^- と B^+ とに解離する塩を添加する場合は、酸 AH 、塩基 BOH とに分け、 A^- と H^+ 、及び B^+ と OH^- 各々のイオン濃度を算出する。また pH 調整などで使用する酸についても同様に AH を A^- と H^+ と分けて計算し、上記計算式にあてはめて算出する。

[0137] <研磨促進剤>

本発明の研磨組成物には、被研磨材の種類によっても異なるが、必要に応じて従来公知の研磨促進剤を使用することができる。この様な例としては、過酸化水素、過酢酸、過酸化尿素など及びこれらの混合物を挙げることができる。このような過酸化水素等の研磨促進剤を含む研磨組成物を用いると、被研磨材が金属の場合には効果的に研磨速度を向上させることができる。

[0138] 研磨促進剤の別の例としては、硫酸、硝酸、リン酸、シュウ酸、フッ酸等の無機酸、酢酸等の有機酸、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、アミン塩及びこれらの混合物などを挙げることができる。これらの研磨促進剤を含む研磨組成物の場合、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。

[0139] 本発明の研磨組成物が研磨促進剤を含有する場合、その含有量としては、0.1～10質量%であることが好ましく、0.5～5質量%であることがより好ましい。

[0140] <界面活性剤及び／又は親水性化合物>

本発明の研磨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又は親水性化合物を添加することができる。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。界面活性剤及び／又は親水性化合物としては、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。

- [0141] 陰イオン界面活性剤として、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩が挙げられ、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又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、アシル化ペプチド；スルホン酸塩として、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼン及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、N-アシルスルホン酸塩；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又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、アルキルアミド硫酸塩を挙げることができる。
- [0142] 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、イミダゾリニウム塩；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、アルキルアミノオキサイドを挙げることができる。
- [0143] 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、含窒素型が挙げられ、エーテル型として、ポリオキシエチレンアルキル及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等が例示される。その他に、フッ素系界面活性剤などが挙げられる。

[0144] 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く、また、塩としては、アンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩等が挙げられ、特にアンモニウム塩及びカリウム塩が好ましい。

[0145] 更に、その他の界面活性剤、親水性化合物等としては、グリセリンエステル、ソルビタンエステル及びアラニンエチルエステル等のエステル；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キルエーテル、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キルエーテル、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キルエーテル、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キルエーテル、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、アルケニルポリプロピレングリコール等のエーテル；アルギン酸、ペクチン酸、カルボキシメチルセルロース、カードラン及びプルラン等の多糖類；グリシンアンモニウム塩及びグリシンナトリウム塩等のアミノ酸塩；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（ α -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及びポリグリオキシル酸等のポリカルボン酸及びその塩；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリアクロレイン等のビニル系ポリマ；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等のスルホン酸及びその塩；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、コハク酸アミド及びスルファニルアミド等のアミド等を挙げることができる。

[0146] なお、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、アルカリ土類金属又はハロゲン化物等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。

[0147] 本発明の研磨組成物が界面活性剤及び／又は親水性化合物を含有する場合、その含有量は、総量として、研磨用スラリーの1 L中、0.001～10 gとすることが好ましく、0.01～5 gとすることがより好ましく0.1～3 gとすることが特に好ましい。

[0148] 界面活性剤及び／又は親水性化合物の含有量は、十分な効果を得る上で、研磨用スラリーの1 L中、0.001 g以上が好ましく、研磨速度低下防止の点から10 g以下が好ましい。

[0149] 界面活性剤又は親水性化合物は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。

[0150] <複素環化合物>

本発明の研磨組成物については、被研磨基材に金属が含まれる場合に、金属に不動態層又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、又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分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、ケイ素原子、及びホウ素原子などを挙げることができ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-トリアゾールなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0151] 本発明の研磨組成物に複素環化合物を配合する場合の含有量については、0.001～1.0質量%であることが好ましく、0.001～0.7質量%であることがより好ましく、0.002～0.4質量%であることが更に好ましい。

[0152] <ナノバブル（微細気泡）>

本発明の研磨組成物は、研磨性能の向上、研磨組成物における経時での藻類、黴等の菌類及び卵菌類の発生、成長の抑制効果による基板への有機汚染防止や、製造工程あるいは製品の希釈工程において、ナノバブル水溶液を用いることによる殺藻、殺菌効果によるろ過性などの安定性、外観維持あるいは濃縮安定性の向上又は濾過性の向上を目的として、ナノバブル（微細気泡）を添加することができる。ナノバブルとしては、平均気泡径が50～500nmの範囲のナノバブルが好適に使用される。ナノバブルに含まれる気体の種類については、ナノバブルの破裂により、組成物成分に由来するマイクロゲルを解砕する効果が発揮できるものであれば特に限定されるものではないが、通常は、空気、N₂、H₂及びO₂からなる群より選ばれる少なくとも1つが

ら実質的になることが好ましい。ナノバブルに含まれる気体は、特に非酸化性ガスであることが好ましく、このような例としては、 N_2 または H_2 を挙げることができる。

研磨組成物へナノバブルを加える方法については、特に限定されるものではないが、例えば、研磨組成物を $5\sim 80^{\circ}C$ に保持しつつ、ナノバブルを含む水溶液（以下、「ナノバブル水溶液」ともいう。）を添加し混合する方法がとられる。ここで、ナノバブル水溶液としては、平均気泡径が $50\sim 500\text{ nm}$ の範囲のナノバブルが 10^5 個/mL以上含まれるナノバブル水溶液が好適に使用される。

[0153] <本発明の研磨組成物の固形分濃度>

本発明の研磨組成物に含まれる固形分濃度は $0.1\sim 30$ 質量%の範囲にあることが好ましい。この固形分濃度が低すぎると研磨速度が低下する可能性がある。逆に固形分濃度が高すぎても研磨速度が濃度に比例してはそれ以上向上しなくなるためする場合が少ないので、不経済となり得る。

研磨組成物に含まれる固形分濃度は、 $200^{\circ}C$ の灼熱残渣の重量を計量することにより測定することができる。

[0154] <本発明の研磨組成物の流動電位>

本発明の研磨組成物（分散液）は、カチオンコロイド滴定を行った場合に、下記式（1）で表されるクニックにおけるカチオンコロイド滴定液の添加量（V）に対する流動電位変化量（ ΔPCD ）の比（ $\Delta PCD/V$ ）が $-110.0\sim -15.0$ となる流動電位曲線が得られるものであることが好ましい。

$$[0155] \quad \Delta PCD/V = (I - C) / V \cdots \text{式 (1)}$$

C：クニックにおける流動電位（mV）

I：流動電位曲線の開始点における流動電位（mV）

V：クニックにおけるカチオンコロイド滴定液の添加量（mL）

[0156] ここで、カチオンコロイド滴定は、固形分濃度を1質量%に調整した本発明の研磨組成物80gにカチオンコロイド滴定液を添加することで行う。カ

チオンコロイド滴定液として、0.001Nポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウム溶液を用いる。

[0157] このカチオンコロイド滴定によって得られる流動電位曲線とは、カチオン滴定液の添加量（m l）をX軸、本発明の研磨組成物の流動電位（m V）をY軸に取ったグラフである。

また、クニックとは、カチオンコロイド滴定によって得られる流動電位曲線において急激に流動電位が変化する点（変曲点）である。具体的には、図6に示す流動電位曲線の点Aが変曲点であり、この点をクニックとする。そして、点Aにおける流動電位をC（m V）とし、点Aにおけるカチオンコロイド滴定液の添加量をV（m l）とする。

流動電位曲線の開始点とは、滴定前の本発明の研磨組成物における流動電位である。具体的には、図6に示す流動電位曲線の点Bのように、カチオンコロイド滴定液の添加量が0である点を開始点とする。点Bにおける流動電位をI（m V）とする。

[0158] 上記の $\Delta PCD/V$ の値が、 $-110.0 \sim -15.0$ であると、本発明の研磨組成物を研磨剤として用いた場合、研磨速度がより向上する。この $\Delta PCD/V$ は、本発明の複合微粒子（例えば、セリアーシリカ複合酸化物微粒子）表面におけるシリカ層の被覆の程度、及び／又は複合微粒子の表面における子粒子（例えばセリア）の露出の程度あるいは脱離しやすいシリカ層の存在を反映していると考えられる。

また、 $\Delta PCD/V$ の値が上記範囲内であると、湿式による解砕・粉碎時において子粒子は脱離することが少なく、研磨速度も高いと考えられる。逆に、 $\Delta PCD/V$ の値が -110.0 よりもその絶対値が大きい場合は、複合微粒子表面がシリカ層で全面覆われているため、解砕・粉碎工程において子粒子の脱落は起き難いが、研磨時にシリカ層が脱離しがたく、子粒子が露出しがたいため、研磨速度が低下すると考えられる。一方、 -15.0 よりもその絶対値が小さい場合は、湿式による解砕・粉碎時において子粒子の脱落が起きやすいと考えられる。上記範囲内であると、研磨時において、子粒

子表面が適度に露出して子粒子の脱落が少なく、研磨速度がより向上すると本発明者は推定している。 $\Delta PCD/V$ は、 $-100.0 \sim -15.0$ であることがより好ましく、 $-100.0 \sim -20.0$ であることがさらに好ましい。

[0159] 本発明の研磨組成物は、上記のようにpH4～9であることが好ましいが、この場合、カチオンコロイド滴定を始める前の電流電位、すなわち、滴定量がゼロである場合の流動電位が、マイナスの電位となるものであることが好ましい。これは、この流動電位がマイナスの電位を維持する場合、同じくマイナスの表面電位を示す研磨基材への砥粒（セリア系複合微粒子）の残留が生じ難いからである。

[0160] 以下、上記のような砥粒及び変性マイクロフィブリルセルローズを用いた本発明の研磨方法（研磨基板の製造方法）について説明する。

本発明に係る第1の研磨方法は、砥粒と、変性マイクロフィブリルセルローズと、分散媒とを含む第1研磨組成物を用いて基板を研磨する第1次研磨工程と、砥粒と、分散媒とを含む第2研磨組成物を用いて基板を研磨する第2次研磨工程とを有することを特徴とする。本発明の方法は、さらに第3次工程等を有していてもよい。

[0161] 第1次研磨工程で用いる砥粒と、第2次研磨工程で用いる砥粒は、同一の微粒子を用いてもよいし、異なる微粒子を用いてもよい。同一の微粒子を用いる場合、ディフェクト低減の点から、より厳格な条件が要求される第2研磨組成物の条件に合わせることが好ましい。一方、異なる微粒子を用いる場合、第1研磨組成物は、研磨速度を重視し、ディフェクト低減という観点からの条件はより緩やかなものとすることができる。なお、砥粒としては、セリア系微粒子が好ましい。

[0162] 本発明の研磨方法は、シリカ系被膜、銅系被膜、タングステン系被膜等が形成された基板（半導体基板やそれ以外の基板を含む）に適用することができ、シリカ系被膜が形成された基板の研磨に好適に用いることができる。より具体的には、 SiO_2 系絶縁被膜（CVD成膜、熱酸化膜、低誘電率膜等）

が形成された半導体基板の平坦化用として用いることができ、STI (Shallow Trench Isolation) 基板の研磨用として特に好適に用いることができる。

[0163] [第1次研磨工程]

第1次研磨工程においては、研磨速度を重視した第1研磨組成物を用いる。かかる第1研磨組成物は、セリア系微粒子と、セルロースユニットのC6位の水酸基の少なくとも一部がカルボキシ基に酸化された変性マイクロフィブリルセルロースと、分散媒とを含むことを特徴とする。

[0164] 本発明の第1研磨組成物は、砥粒と、これと親和性の高い変性マイクロフィブリルセルロースとを組み合わせることで、流動性向上と圧力伝達性向上及び接触回数の増加などによる高い研磨速度を実現することができる。第1研磨組成物は、その研磨速度が、例えば、第2研磨組成物の研磨速度の1.2倍以上であることが好ましく、1.5倍以上であることが好ましく、2倍以上であることがより好ましい。これにより、第2研磨組成物単独で行う場合と比較して、同等又はそれ以上の面精度で、大幅な研磨時間の短縮を図ることができる。

[0165] その他、本発明の第1研磨組成物は、流動性向上による低欠陥（スクラッチの発生抑制等）、変性マイクロフィブリルセルロースの繊維形状が持つスカベンジャー効果による低砥粒残、変性マイクロフィブリルセルロースの砥粒分散効果による保存安定性、再分散性、及び研磨パッドにおける砥粒の偏析抑制、非プレストン効果（擬塑性流動）に基づく回路基板平坦性の改良、研磨パッドに粒子が残留し難いことによる研磨パッドの使用寿命の長期化等、を実現することができる。

[0166] [第2次研磨工程]

第2次研磨工程においては、スクラッチ等のディフェクトの低減を重視した第2研磨組成物を用いる。かかる第2研磨組成物は、砥粒と、分散媒とを含むことを特徴とする。

[0167] [具体的な研磨方法]

本発明に係る第1の研磨方法は、例えば、以下のような装置を用いて行う

ことができる。

(1) 砥粒を含む分散液を保持する微粒子収容手段と、変性マイクロフィブリルセルロースを含む分散液を保持するセルロース収容手段と、前記微粒子収容手段及びセルロース収容手段と連通する混合部と、該混合部の下流に設けられた吐出手段と、前記微粒子収容手段及び混合部の間に設けられた濾過手段とを備えた研磨組成物供給装置。

(2) 第1研磨組成物を保持する第1研磨組成物収容手段と、第2研磨組成物を保持する第2研磨組成物収容手段と、第1研磨組成物収容手段及び第2研磨組成物収容手段と連通する吐出手段と、前記第2研磨組成物収容手段及び吐出手段の間に設けられた濾過手段とを備えた研磨組成物供給装置。

[0168] 以下、上記研磨組成物供給装置(1)を用いる方法を研磨方法(1)と称し、上記研磨組成物供給装置(2)を用いる方法を研磨方法(2)と称し、各研磨方法について説明する。

[0169] [研磨方法(1)]

研磨方法(1)は、図4に示す一実施形態に係る装置(1)を用いて行うことができる。図4に示すように、装置(1)は、微粒子収容手段1と、セルロース収容手段2とを備えている。微粒子収容手段1は、砥粒(例えば、セリア系砥粒)を含む分散液を保持する。セルロース収容手段2は、変性マイクロフィブリルセルロースを含む分散液を保持する。また、微粒子収容手段1及びセルロース収容手段2の下流には、これらと連通する混合部3が設けられており、第1次研磨時に、この混合部3にて、微粒子収容手段1からの砥粒分散液及びセルロース収容手段2からの変性マイクロフィブリルセルロース分散液が混合され、第1研磨組成物が調製される。混合部3は、攪拌手段を備えていてもよいし、備えていなくてもよい。また、微粒子収容手段1及び混合部3の間には、濾過手段(P0U-filter)4が設けられており、砥粒分散液に含まれる粗大粒子を排除して、特に第2次研磨工程におけるスクラッチ等のディフェクトの発生を抑えることを可能としている。また、混合部3の下流には、吐出手段5が設けられており、通常、滴下方式(断続的な液滴

状の供給に限らず、液滴状とならない連続的な供給を含む）により、研磨パッド上に研磨組成物が付与される。

なお、符号6は切り替えコックを示し、符号7はポンプを示す。ポンプ7は、分散液の粘度に応じて供給速度の安定化を図るべく、別々のポンプを用いることが好ましい。また、ポンプ7は、定量性が高いことから、容積式のポンプが好ましい。

[0170] 第1次研磨工程では、微粒子収容手段1から砥粒分散液を濾過手段4を介して混合部3に供給すると共に、セルロース収容手段2から変性マイクロフィブリルセルロース分散液を混合部3に供給し、混合部3にて第1研磨組成物を形成し、吐出手段5より第1研磨組成物を基板に供給し研磨する。この工程では、砥粒及び変性マイクロフィブリルセルロースの併用により研磨速度が向上した研磨組成物を用いて、研磨速度を優先して研磨を行う。

[0171] 第2次研磨工程では、微粒子収容手段1から第2研磨組成物としての砥粒分散液を供給し、濾過手段4を通過させた後、吐出手段5より第2研磨組成物を基板に供給して研磨する。この工程では、変性マイクロフィブリルセルロースを含まず、濾過手段4を通過させた砥粒を含む研磨組成物を用いて、低スクラッチ等の高い面精度の達成を優先して仕上げ研磨を行う。

[0172] [研磨方法(2)]

研磨方法(2)は、図5に示す一実施形態に係る装置(2)を用いて行うことができる。図5に示すように、装置(2)は、第1研磨組成物を保持する第1研磨組成物収容手段11と、第2研磨組成物を保持する第2研磨組成物収容手段12とを備えており、その下流に吐出手段15が設けられている。なお、吐出手段15は、合流部13を介して、第1研磨組成物収容手段11と、第2研磨組成物を保持する第2研磨組成物収容手段12共通のものとなっているが、それぞれ別個に設けられていてもよく、別個に設けられる場合も本発明に含まれる。また、この吐出手段15は、装置(1)と同様、通常、滴下方式である。さらに、第2研磨組成物収容手段12及び吐出手段15の間には、濾過手段14が設けられており、砥粒分散液に含まれる粗大粒

子を排除して、スクラッチ等のディフェクトの発生を抑えることを可能としている。なお、符号１６は切り替えコックを示し、符号１７はポンプを示す。

[0173] 第１次研磨工程では、第１研磨組成物収容手段１１から第１研磨組成物を供給し、第１研磨組成物を吐出手段１５より基板に供給して研磨する。この工程では、砥粒及び変性マイクロフィブリルセルロースの併用により研磨速度が向上した研磨組成物を用いて、研磨速度を優先して研磨を行う。

[0174] 第２次研磨工程では、第２研磨組成物収容手段１２から第２研磨組成物を供給し、濾過手段１４を通過させた後、第２研磨組成物を吐出手段１５より基板に供給して研磨する。この工程では、変性マイクロフィブリルセルロースを含まず、濾過手段１４を通過させた砥粒を含む研磨組成物を用いて、低スクラッチ等の高い面精度の達成を優先して仕上げ研磨を行う。

[0175] 次に、本発明の第２の研磨方法に係る研磨方法について説明する。

本発明に係る第２の研磨方法は、砥粒と、変性マイクロフィブリルセルロースと、分散媒とを含む研磨組成物を研磨パッド上に滴下して基板を研磨することを特徴とする。

[0176] ここで、滴下とは、断続的な液滴状の供給に限らず、液滴状とならない連続的な供給を含むものであるが、噴霧（スプレー）を含まない。例えば、特開２０１３－１８１１６９号公報には、変性マイクロフィブリルセルロースを含む研磨剤組成物が記載されているが、その解決課題がスプレー性、液だれ防止性にあることから明らかなように、この公報には、実質的にスプレー式の研磨組成物が開示されている。すなわち、スプレー式の特開２０１３－１８１１６９号公報に開示された発明と、滴下式の本発明は異なるものである。また、本発明は、特開２０１３－１８１１６９号公報には記載も示唆もない、研磨速度の向上をはじめとする種々の研磨特性の向上が実現できることを見いだしたものである。

[0177] すなわち、本発明の第２の研磨方法に係る研磨方法は、砥粒と親和性の高い変性マイクロフィブリルセルロースとを組み合わせた研磨組成物を用いるこ

とにより、（a）流動性向上と圧力伝達性向上による高研磨速度、（b）流動性向上による低欠陥（スクラッチの発生抑制等）、（c）変性マイクロフィブリルセルロースの繊維形状が持つスカベンジャー効果による低砥粒残、（d）変性マイクロフィブリルセルロースの砥粒分散効果による保存安定性、再分散性、及び研磨パッドにおける偏析抑制、（e）非プレストン効果（擬塑性流動）に基づく回路基板平坦性の改良、（f）研磨パッドに粒子が残留し難いことによる研磨パッドの使用寿命の長期化等を実現することができる。

[0178] 本発明に係る第2の研磨方法に用いる研磨組成物は、上記本発明に係る第1の研磨方法における第1研磨組成物と同様である。

実施例

[0179] <準備例1> セリア系複合微粒子（セリアーシリカ複合酸化物微粒子）の調製

《シリカゾル（平均粒子径60nm）》の調製

エタノール12,090gと正珪酸エチル6,363.9gとを混合し、混合液a1とした。

次に、超純水6,120gと29%アンモニア水444.9gとを混合し、混合液b1とした。

次に、超純水192.9gとエタノール444.9gとを混合して敷き水とした。

そして、敷き水を攪拌しながら75℃に調整し、ここへ、混合液a1及び混合液b1を、各々10時間で添加が終了するように、同時添加を行った。添加が終了したら、液温を75℃のまま3時間保持して熟成させた後、固形分濃度を調整し、SiO₂固形分濃度19質量%、動的光散乱法により測定された平均粒子径60nmのシリカゾルを9,646.3g得た。なお、動的光散乱法の測定には大塚電子社製PAR-111を用い、得られたシリカゾルを0.56%濃度のアンモニア水で固形分濃度1.0%に希釈した液を用いて測定を行った。

[0180] 《シリカゾル（平均粒子径108nm）》の調製

メタノール 2, 733.3 g と正珪酸エチル 1, 822.2 g とを混合し、混合液 a 2 とした。

次に、超純水 1, 860.7 g と 29% アンモニア水 40.6 g とを混合し、混合液 b 2 とした。

次に、超純水 59 g とメタノール 1, 208.9 g とを混合して敷き水として、前工程で得た平均粒子径 60 nm のシリカゾル 922.1 g を加えた。

そして、シリカゾルを含んだ敷き水を攪拌しながら 65℃ に調整し、ここへ、混合液 a 2 及び混合液 b 2 を、各々 18 時間で添加が終了するように、同時添加を行った。添加が終了したら、液温を 65℃ のまま 3 時間保持して熟成させた後、固形分濃度 (SiO₂ 固形分濃度) を 19 質量% に調整し、3, 600 g の高純度シリカゾルを得た。

この高純度シリカゾルに含まれる粒子は、動的光散乱法 (大塚電子社製 PAR-111) により測定した平均粒子径が 108 nm であった。また、原子吸光分光分析または ICP 測定によるアルカリ、アルカリ土類金属等や U、Th、Cl、NO₃、SO₄、F の含有率は 1 ppm 以下であった。

[0181] 次に、この高純度シリカゾル 1, 053 g に陽イオン交換樹脂 (三菱化学社製 SK-1BH) 114 g を徐々に添加して 30 分間攪拌し樹脂を分離した。この時の pH は 5.1 であった。

得られたシリカゾルに超純水を加えて、SiO₂ 固形分濃度 3 質量% の A 液 6, 000 g を得た。

[0182] <セリア系複合微粒子の調製>

次に、硝酸セリウム (III) 6 水和物 (関東化学社製、4 N 高純度試薬) にイオン交換水を加え、CeO₂ 換算で 2.5 質量% の B 液を得た。

[0183] 次に、A 液 (6, 000 g) を 50℃ まで昇温して、強攪拌しながら、ここへ B 液 (8, 453 g、SiO₂ の 100 質量部に対して、CeO₂ が 117.4 質量部に相当) を 18 時間かけて添加した。この間、液温を 50℃ に維持しておき、また、必要に応じて 3% アンモニア水を添加して、pH 7.

85を維持するようにした。

そして、B液の添加が終了したら、液温を93℃へ上げて4時間熟成を行った。熟成終了後に室内に放置することで放冷し、室温まで冷却した後に、限外膜にてイオン交換水を補給しながら洗浄を行った。洗浄を終了して得られた前駆体粒子分散液は、固形分濃度が7質量%、pHが9.1（25℃にて）、電導度が67 $\mu\text{s}/\text{cm}$ （25℃にて）であった。

[0184] 次に得られた前駆体粒子分散液に5質量%酢酸を加えてpHを7に調整して、100℃の乾燥機中で16時間乾燥させた後、1090℃のマッフル炉を用いて2時間焼成を行い、粉体を得た。

[0185] 得られた粉体125gにイオン交換水375gを加え、さらに3%アンモニア水溶液を用いてpHを9に調整した後、 $\phi 0.22\text{ mm}$ の高純度シリカビーズ（大研化学工業株式会社製）にて湿式解砕（カンペ（株）製バッチ式卓上サンドミル）を行い、固形分濃度20質量%のセリア系複合微粒子分散液540gを得た。解砕後に44メッシュの金網を通してビーズを分離し、イオン交換水で押水をした。得られた分散液の固形分濃度は3.1質量%であった。なお、解砕中にはアンモニア水を添加してpHを9.0に保った。

[0186] さらに、焼成粉体解砕分散液を遠心分離装置（日立工機株式会社製、型番「CR21G」）にて1700Gで、102秒間処理し、軽液を回収した。得られた軽液をロータリーエバポレーターで濃縮し、次いでイオン交換水で希釈して濃度を20%濃度に調整し、さらに3 μm のフィルター（アドバンテック東洋社製CCP-3-D1B）でろ過して、セリア系複合微粒子分散液を得た。得られたセリア系複合微粒子の固形分濃度は20%であった。

[0187] 得られたセリア系複合微粒子分散液が含むセリア系複合微粒子についてX線回折法によって測定したところ、Cerianiteの回折パターンが見られた。

[0188] また、準備例1で得られたセリア系複合微粒子分散液が含むセリア系複合微粒子についてSEM、TEMを用いて観察した。SEM像とTEM像（100, 000倍）を図2（a）、（b）に示す。また、子粒子の粒子径を測

定した透過電顕像（300，000倍）を図2（c）に示す。

[0189] さらに、準備例1で得られたセリア系複合微粒子分散液が含むセリア系複合微粒子のX線回折パターンを図3に示す。

[0190] 図3のX線回折パターンでは、かなりシャープなC e r i a n i t eの結晶であり、TEMやSEM像から母粒子表面にセリウム含有シリカ層があり、そのセリウム含有シリカ層中にセリア子粒子が分散しているように見える。

また、図2からは、セリア系複合微粒子の最表面に、大部分が薄いシリカ被膜が覆うように存在している様子が観察された。

[0191] <準備例2> 変性マイクロフィブリルセルロースの調製

針葉樹パルプ4 gに、水300 mlを臭化ナトリウム0.50 gと2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン（TEMPO）を0.05 gとを加え、攪拌して分散させた後、13質量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液を、上記パルプ1.0 gに対して次亜塩素酸ナトリウム量が12.0 mmol/gとなるように加え、反応を開始した。反応中はpHを10.5に保持するように水酸化ナトリウムを滴下しながら、pHの変化がみられなくなるまで120分間反応させた。反応終了後、0.1 N塩酸を添加して中和した。中和液をろ過し、イオン交換水で懸濁して再度ろ過を行うことで洗浄を行った。このろ過と水洗を繰り返して精製し、繊維表面が酸化されたセルロース繊維を得た。

[0192] ついで遠心分離で固液分離し、イオン交換水を加えて固形分濃度2.0質量%に調整した。その後、5%水酸化ナトリウム水溶液にてスラリーのpHを10に調整した。スラリーの温度を30℃として水素化ホウ素ナトリウムをセルロース繊維に対して、0.2 mmol/g加え、2時間反応させることで還元処理した。反応後0.1 N塩酸を添加して中和した後、ろ過と水洗を繰り返して精製し、セルロース繊維を得た。次に上記セルロース繊維にイオン交換水を添加して1%に希釈し、高圧ホモジナイザーを用いて圧力100 MPaで1回処理した。得られた分散液をロータリーエバポレーターで濃

縮して2.0質量%のTEMPO酸化された変性マイクロフィブリルセルロース（セルロース繊維（A））を得た。なお、セルロース繊維の濃度は200℃の灼熱残渣より求めた。

得られたセルロース繊維は、TEM観察で短径は約6nmであった。

[0193] 得られたセルロース繊維（A）に超純水を加えて0.1質量%に希釈した。次いで、陽イオン交換樹脂（三菱化学社製SK1BH）を攪拌しながら添加し、pHが3.5となったところで、添加を止めた。

その後、1時間静置して樹脂を分離し、ロータリーエバポレーターで濃縮し、アンモニア水とイオン交換水を添加して2.0質量%でpH7.0のアンモニウム型の高純度セルロース繊維（A1）を得た。

得られた高純度セルロース繊維（A1）は、TEM観察で短径は約6nmであった。なお、セルロース繊維の濃度は200℃の灼熱残渣より求めた。

[0194] セルロース繊維（A）のカルボキシル基量の定量は、以下の手順で行った。なお、高純度セルロース繊維（A1）についても、同様の手順で行った。

2.0質量%のセルロース繊維（A）11gとイオン交換水189gとを混合して、固形分濃度0.11質量%の溶液200gを調製した。ついで再生済みの強酸性陽イオン交換樹脂（三菱化学社製ダイヤイオンSK1BH）13gを添加し、pHが安定するまで攪拌を継続した。この時のpHは3.4であった。この溶液から陽イオン交換樹脂を分離し、さらにこの溶液に両イオン交換樹脂（三菱化学社製SMNUPB）13gを添加し、pHが安定となるまで攪拌をした。この時のpHは3.5であった。この溶液から両イオン交換樹脂を分離することで固形分濃度0.1質量%のカルボキシル基測定用溶液を得た。

0.1質量%のカルボキシル基測定用溶液50mlを採取し、0.1M塩酸溶液を加えて、pHを2.5とした後、0.05Nの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、電気伝導度測定を行った。測定はpHが約11になるまで続けた。得られた電気伝導度と0.05Nの水酸化ナトリウム水溶液添加量のグラフから、電気伝導度の変化が穏やかな弱酸の中和段階において消費さ

れた水酸化ナトリウム量（V）から、下式にカルボキシル基量を求めた。

[0195] カルボキシル基含有量（mmol/gセルロース繊維（A））

$$= a \text{ (ml)} \times 0.05 / \text{セルロース繊維（A）（g）}$$

[0196] セルロース繊維（A）及び高純度セルロース繊維（A1）の物性及び不純分含有率を表1に示す。なお、表1中の「長径」及び「短径」は、それぞれ「数平均繊維長」及び「数平均繊維径」を意味する（以降の表も同様）。

[0197] [表1]

測定対象			セルロース繊維(A)	高純度セルロース繊維(A1)	セルロース繊維(B)	セルロース繊維(C)	GMC
セルロース繊維の物性	濃度	%	2.0	2.0	1.0	1.0	2.1
	長径	μm	0.4	0.4	12.5	1.5	繊維でないため測定できない
	短径	nm	6.4	6.4	25	33	
	長径 / 短径比	—	63	63	500	45	
	カルボキシル基量 (NaOH滴定法)	mmol/g	1.7	1.7	<0.1	<0.1	測定不可*1)
	カルボキシル基量 (コロイド滴定法)	mmol/g	1.5	1.5	<0.1	<0.1	—
セルロース繊維dryあたりの不純分	Na	ppm	37500	1以下	800	710	21430
	Ag	ppm	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下
	Al	ppm	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下
	Ca	ppm	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下
	Cr	ppm	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下
	Cu	ppm	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下
	Fe	ppm	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下
	K	ppm	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下
	Mg	ppm	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下
	Ni	ppm	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下
	Ti	ppm	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下
	Zn	ppm	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下
	U	ppm	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下
	Th	ppm	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下
	SO4	ppm	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下
	NO3	ppm	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下
	Cl	ppm	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下
	F	ppm	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下

*1) 測定不可：電導度の程やかな低下領域(B)が明確でない

[0198] <準備例3> セリア微粒子の調製

(準備例3-1)

炭酸セリウム（III）八水和物（関東化学社製）500gを700℃のマッフル炉で2時間焼成することで、焼成粉末を得た。得られた焼成粉末の結晶子径を測定したところ、46.3nmであった。なお、平均結晶子径の測定には、上記セリアーシリカ複合酸化物微粒子（1）の子粒子の測定方法と同

様の方法を用いた。

次に、この焼成粉末を（株）アイシンナノテクノロジーズ社製ナノジェットマイザーNJ-50型で乾式粉碎を行った。粉碎は、粉体処理量120g/h、押し込み圧1.3MPa、粉碎圧0.2MPa、使用ガスはエアで最大圧力は1.37MPaの条件で処理を行った。

次に、得られた解砕粉末にイオン交換水を加えて10質量%濃度に希釈した後、超音波で分散処理を30分間行った。この超音波処理した解砕粉末分散液を遠心分離装置にて、1700Gにて遠心処理を行い、沈降物を除去し上澄み液を回収し、セリア微粒子分散液を得た。

[0199]（準備例3-2）

炭酸セリウムを710℃のマッフル炉を用いて2時間焼成を行い、粉状の焼成体を得た。次いで、焼成粉末100gとイオン交換水300gとを1Lの柄付ビーカーに入れ、攪拌しながら超音波浴槽中で10分間超音波を照射した。

次に、φ0.25mmの石英ビーズ（大研化学工業株式会社製）にて湿式解砕（カンベ（株）製バッチ式卓上サンドミル）を30分を行った。

解砕後、44メッシュの金網を通して、イオン交換水で押水をしながらビーズを分離し、セリア微粒子前駆体分散液を得た。得られた分散液の固形分濃度は、5.6質量%であった。

次に、得られたセリア微粒子前駆体分散液を遠心分離装置（日立工機株式会社製、型番「CR21G」）にて、相対遠心加速度1700Gで102秒間遠心分離処理し、沈降成分を除去し、除去後の溶液をロータリーエバポレーターで1.6質量%に濃縮することで、セリア微粒子分散液を得た。

[0200]＜実施例1＞

準備例2で得られたセルロース繊維（A）にイオン交換水を添加して、0.25質量%に調整した。

[0201] ついで、準備例1で得られたセリア系複合微粒子分散液を4.5g（dry 0.9g）にイオン交換水70gを添加し、さらに攪拌しながら、0.2

5%のセルロース繊維60g (dry 0.15g) を添加した。ついで3%硝酸と3%アンモニア水を添加し、最後にイオン交換水を添加してpH5.0、砥粒濃度0.6質量%の研磨スラリー150gを得た。なお、研磨スラリー中の硝酸濃度は0.0014mol/Lで、アンモニア濃度は0.035mol/Lで、セルロース繊維の添加量は、1000ppmであった。

得られたスラリーを用いて研磨試験を行った。具体的には、研磨試験は次のように行った（以降の実施例及び比較例においても同様）。

[0202] [研磨試験方法]

<SiO₂膜の研磨>

被研磨基板として、熱酸化法により作製したSiO₂絶縁膜（厚み1μm）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0.5MPa、テーブル回転速度90rpmで研磨スラリーを滴下方式にて50ml/分の速度で1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。

また、研磨基材の表面の平滑性（表面粗さRa）を原子間力顕微鏡（AFM、株式会社日立ハイテクサイエンス社製）を用いて測定した。平滑性と表面粗さは概ね比例関係にあるため、研磨評価結果（表4～6及び9）には表面粗さを記載した。

なお、研磨傷の観察は、光学顕微鏡を用いて絶縁膜表面を観察することで行った。

[0203] <アルミハードディスクの研磨>

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で研磨スラリーを滴下方式にて20ml/分の速度で5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、次の基準に従って評価した。

線状痕の個数	評価
50個未満	「非常に少ない」
50個から80個未満	「少ない」
80個以上	「多い」

[0204] <実施例2>

実施例1において、研磨スラリー中のセルロース繊維（A）の添加量を2000ppmとした以外は、実施例1と同様に行った。

[0205] <実施例3>

準備例2で得られたセルロース繊維（A）にイオン交換水を添加して、0.5質量％に調整した。

実施例1において、研磨スラリー中のセルロース繊維（A）の濃度を0.5質量％とし、液重量に対するセルロース繊維の添加量を3000ppmとした以外は、実施例1と同様に行った。

[0206] <実施例4>

実施例3において、研磨スラリー中のセルロース繊維（A）の添加量を4000ppmとした以外は、実施例3と同様に行った。

[0207] <実施例5>

実施例1において、スラリーのPHを6.0に調整した以外は、実施例1と同様に実施した。

[0208] <実施例6>

実施例1において、スラリーのpHを7.0に調整した以外は、実施例1と同様に実施した。

[0209] <実施例7>

準備例2で得られたセルロース繊維（A）にイオン交換水を添加して、0

、25質量％に調整した。

ついで準備例1で得られたセリア系複合微粒子分散液を4.5g (dry 0.9g) にイオン交換水70gを添加し、さらに攪拌しながら、0.25%のセルロース繊維60g (dry 0.15g) を添加した。ついで10%酢酸と3%アンモニア水を添加し、最後にイオン交換水を添加してpH5.0、砥粒濃度0.6質量%の研磨スラリー150gを得た。

なお、研磨スラリー中の酢酸濃度は0.0084mol/Lで、アンモニア濃度は0.035mol/Lで、セルロース繊維の添加量は、1000ppmであった。

[0210] 得られたスラリーを用いて研磨試験を行った。

[0211] <実施例8>

実施例1において、研磨スラリー中の砥粒として、準備例3-1で得られたセリア微粒子を用い、研磨スラリー中のセルロース繊維(A)の添加量を2000ppmとした以外は、実施例1と同様に実施した。

[0212] <実施例9>

実施例8において、研磨スラリー中のセルロース繊維(A)の添加量を4000ppmとした以外は、実施例8と同様に実施した。

[0213] <比較例1>

準備例1で得られたセリア系複合微粒子にイオン交換水を添加して0.6質量%とし、3%の硝酸でpHを5.0に調整した研磨スラリーを用いて研磨試験を行った。

[0214] <比較例2>

準備例2で得られたセルロース繊維(A)にイオン交換水を添加して1000ppmに調整し、3%硝酸でpHを5.0に調整した研磨スラリーを用いて研磨試験を行った。

[0215] <比較例3>

準備例1の工程途中で得られた平均粒子径108nmの高純度シリカゾルにイオン交換水を添加して、0.6質量%に希釈し、3%硝酸でpHを5.

0にした研磨スラリーを用いて研磨試験を行った。

[0216] <比較例 4>

セルロースユニットのC 6 位の水酸基が酸化変性されていないセルロース繊維として、中越パルプ社製C e N F - 1 (セルロース繊維 (B)) を用いた以外は、実施例 1 と同様に実施した。

[0217] <比較例 5>

セルロースユニットのC 6 位の水酸基が酸化変性されていないセルロース繊維として、旭化成株式会社製セオラスD F - 1 7 (セルロース繊維 (C)) を用いた以外は、実施例 1 と同様に実施した。

[0218] <比較例 6>

実施例 1 において、セルロース繊維 (A) を1 0 0 0 p p m添加する代わりにカルボキシメチルセルロースアンモニウム (CMC) (ニチリン化学工業 (株) 社製キッコレート N A - L) を6 0 p p m添加した以外は、実施例 1 と同様に実施した。

[0219] <比較例 7>

実施例 1 において、セルロース繊維 (A) を1 0 0 0 p p m添加する代わりに、キチン (スギノマシン社製S F o - 2 0 0 0 2) 1 0 0 0 p p mを添加した以外は、実施例 1 と同様に実施した。

[0220] 表 2 ~ 4 に、実施例 1 ~ 9 及び比較例 1 ~ 7 の各種結果を示す。表 2 に、セリア系複合微粒子のシリカ母粒子の情報を示す。表 3 に、セリア系複合微粒子及び子粒子の情報を示す。表 4 に、研磨試験に使用したスラリーの情報及び研磨評価結果を示す。

[0221]

[表2]

測定対象		実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
シリカ母粒子	シリカ母粒子の平均粒子径	108	108	-	108	108	108	108	108
	シリカ母粒子の性状	非晶質	非晶質	-	非晶質	非晶質	非晶質	非晶質	非晶質
	Na	108以下	108以下	-	108以下	108以下	108以下	108以下	108以下
	Ag	108以下	108以下	-	108以下	108以下	108以下	108以下	108以下
	Al	108以下	108以下	-	108以下	108以下	108以下	108以下	108以下
	Ca	108以下	108以下	-	108以下	108以下	108以下	108以下	108以下
	Cr	108以下	108以下	-	108以下	108以下	108以下	108以下	108以下
	Cu	108以下	108以下	-	108以下	108以下	108以下	108以下	108以下
	Fe	108以下	108以下	-	108以下	108以下	108以下	108以下	108以下
	K	108以下	108以下	-	108以下	108以下	108以下	108以下	108以下
	Mg	108以下	108以下	-	108以下	108以下	108以下	108以下	108以下
	N	108以下	108以下	-	108以下	108以下	108以下	108以下	108以下
	Ti	108以下	108以下	-	108以下	108以下	108以下	108以下	108以下
	Zn	108以下	108以下	-	108以下	108以下	108以下	108以下	108以下
	U	108以下	108以下	-	108以下	108以下	108以下	108以下	108以下
	Th	108以下	108以下	-	108以下	108以下	108以下	108以下	108以下
シリカ母粒子の不純分	SO ₄	108以下	108以下	-	108以下	108以下	108以下	108以下	108以下
	NO ₃	108以下	108以下	-	108以下	108以下	108以下	108以下	108以下
	Cl	108以下	108以下	-	108以下	108以下	108以下	108以下	108以下
	F	108以下	108以下	-	108以下	108以下	108以下	108以下	108以下

[0224] 表4に示すように、本発明のセリア系微粒子（砥粒）と変性マイクロフィブリルセルロースの組合せに係る研磨組成物（実施例1～9）は、セリア系微粒子単独の場合（比較例1）と比較して、研磨速度が向上し、スクラッチも少なく、平滑性（表面粗さ）も良好であることがわかる。

[0225] <実施例10>

図4に示す装置を用いて研磨試験を行った。

<準備>

準備例1で得られたセリア系複合微粒子分散液にイオン交換水と硝酸を添加して、砥粒濃度0.667質量%、pH5.0の砥粒分散液を得た。この砥粒分散液450gを、微粒子収容手段1に投入した。

一方、準備例2で得られた2.0質量%のセルロース繊維（A）50gをセルロース収容手段2に投入した。

なお、濾過手段4には、アドバンテック東洋社製フィルターCCS-3-D1B（公称孔径3 μ m）を用いた。

[0226] <1段目研磨>

2箇所の切替コック6を開にした後、2か所のポンプ7を起動させ、砥粒分散液を、45ml/分の速度で、セルロース繊維（A）を5ml/分で送液を行った。砥粒分散液とセルロース繊維（A）は、混合部3にて混合され第1研磨組成物となり、吐出手段5によって研磨パッド上に滴下された。第1研磨組成物を1分間給液して研磨を行った。

<2段目研磨>

次に、セルロース収容手段2側のポンプ7を停止すると共に切替コック6を閉にしてセルロース繊維（A）の供給を停止し、砥粒分散液のみを継続して1分間供給した。

[0227] 2段目研磨後の基板について、研磨速度、表面粗さ、研磨傷の観察を行った。

なお、1段目研磨における基板の研磨速度は、上記実験とは別に1段目研磨を行って研磨速度を求めた。

[0228] <実施例 1 1>

実施例 1 0 において、1 段目研磨で、砥粒濃度 0. 7 5 質量%の砥粒分散液を用いると共に 4 0 m l / 分で送液を行い、2 段目研磨で、セルロース繊維 (A) を 1 0 m l / 分で送液を行った以外は、実施例 1 0 と同様に行った。

[0229] <実施例 1 2>

図 5 に示す装置を用いて研磨試験を行った。

<準備>

実施例 2 の研磨スラリー (第 1 研磨組成物) を、第 1 研磨組成物収容手段 1 1 に投入した。

一方、準備例 1 で得られたセリア系複合微粒子分散液にイオン交換水と硝酸を添加して、砥粒濃度 0. 3 質量%、p H 5. 0 の砥粒分散液 (第 2 研磨組成物) を得た。この砥粒分散液 4 5 0 g を、第 2 研磨組成物収容手段 1 2 に投入した。

なお、濾過手段 4 には、アドバンテック東洋社製フィルター C C S - 3 - D 1 B (公称孔径 3 μ m) を用いた。

[0230] <1 段目研磨>

第 1 研磨組成物収容手段 1 1 側の切り替えコック 1 6 を開にすると共にポンプ 1 7 を起動させ、第 1 研磨組成物を 5 0 m l / 分の速度で研磨パッド上に滴下し、1 分間研磨を行った。

<2 段目研磨>

次に、第 1 研磨組成物収容手段 1 1 側のポンプ 1 7 を停止すると共にコック 1 6 を閉にして、第 1 研磨組成物の供給を停止しながら、第 2 研磨組成物収容手段 1 2 側のコック 1 6 を開にしてポンプ 1 7 を起動させ、第 2 研磨組成物を 5 0 m l / 分の速度で研磨パッド上に滴下して、研磨を行った。

[0231] 2 段目研磨後の基板について、研磨速度、表面粗さ、研磨傷の観察を行った。

なお、1 段目研磨における基板の研磨速度は、上記実験とは別に 1 段目研

磨を行って研磨速度を求めた。

[0232] <実施例 1 3>

実施例 1 2 において、第 1 研磨組成物収容手段 1 1 に、実施例 4 の研磨スラリーを投入し、第 2 研磨組成物収容手段 1 2 に、準備例 1 で得られたセリア系複合微粒子分散液にイオン交換水と硝酸を添加して調製した砥粒濃度 0.4 質量%、pH 5.0 の砥粒分散液を投入した以外は、実施例 1 2 と同様に行った。

[0233] 表 5 に、実施例 1 0 及び 1 1 における砥粒、添加剤（変性マイクロフィブリルセルロース）及び研磨組成物の情報、並びに研磨評価結果を示す。表 6 に、実施例 1 2 及び 1 3 における砥粒、添加剤（変性マイクロフィブリルセルロース）及び研磨組成物の情報、並びに研磨評価結果を示す。

[0234]

[表5]

測定対象				実施例10	実施例11	
砥粒 添加剤 研磨組成物	砥粒 (微粒子収容 手段)	種類		－	セリア系複合 微粒子	セリア系複合 微粒子
		砥粒濃度		%	0.667	0.75
		pH		－	5.0	5.0
		給液速度		ml/分	45	40
	セルロース系 添加剤 (セルロース 収容手段)	種類		－	セルロース繊 維(A)	セルロース繊 維(A)
		セルロース系添加剤濃度		%	2.0	2.0
		pH		－	5.0	5.0
		給液速度		ml/分	5	10
	第一研磨組 成物 (吐出部での 組成)	砥粒濃度		%	0.6	0.6
		セルロース繊維(A)濃度		ppm	2000	4000
		スラリーpH		－	5.0	5.0
		添加剤 酸種類		－	硝酸	硝酸
		スラリー中の酸濃度		mol/l	0.0014	0.0014
		添加剤 アルカリ種類		－	アンモニア	アンモニア
		スラリー中のアルカリ濃度		mol/l	0.035	0.035
	第二研磨組 成物	組成、pHなど		－	砥粒と同じ	砥粒と同じ
研磨評価	SiO2膜	第一研磨組成物	研磨速度	nm/min	702	1051
		第二研磨組成物	研磨速度 (第二の場合のみ)	nm/min	435	440
			表面粗さ	nm	0.10	0.09
			研磨傷	－	明確には認 められない	明確には認 められない
		研磨速度比 (第一研磨組成物/第二研磨組成物)				1.61

[0235] [表6]

		測定対象		実施例12	実施例13	
砥粒 添加剤 研磨組成物	第一研磨組 成物収容手 段	種類	-	セリア系複合 微粒子 ＋ セルロース繊 維(A)	セリア系複合 微粒子 ＋ セルロース繊 維(A)	
		内容	%	実施例2スラ リー	実施例4スラ リー	
		給液速度	ml/分	50	50	
	第二研磨組 成物収容手 段	種類	-	セリア系複合 微粒子	セリア系複合 微粒子	
		砥粒濃度	%	0.3	0.4	
		pH	-	5	5	
		給液速度	ml/分	50	50	
	研磨評価	SiO2膜	第一研磨組成物	研磨速度	nm/min	702
第二研磨組成物			研磨速度 (第二の場合のみ)	nm/min	210	282
			表面粗さ	nm	0.09	0.08
			研磨傷	-	明確には認められない	明確には認められない
研磨速度比 (第一研磨組成物/第二研磨組成物)			-	3.34	3.73	

[0236] 表5及び6に示すように、2段階で研磨を行うことにより、短時間で、スクラッチが少なく、平滑性（表面粗さ）が良好な表面に仕上げる事ができた。

[0237] <実施例14>

実施例1において、高純度セルロース繊維（A1）を用いたこと、及び研磨スラリー中のアンモニア濃度を0.048mol/Lとした以外は、実施例1と同様に実施した。

[0238] <実施例15>

実施例 14 において、研磨スラリー中の高純度セルロース繊維（A1）の添加量を 2000 ppm とした以外は、実施例 14 と同様に行った。

[0239] <実施例 16>

準備例 2 で得られた高純度セルロース繊維（A1）にイオン交換水を添加して、0.5 質量％に調整した。

実施例 14 において、研磨スラリー中の高純度セルロース繊維（A1）の濃度を 0.5 質量％とし、液重量に対する高純度セルロース繊維の添加量を 4000 ppm とした以外は、実施例 14 と同様に行った。

[0240] <実施例 17>

準備例 2 で得られた高純度セルロース繊維（A1）にイオン交換水を添加して、0.25 質量％に調整した。

ついで準備例 1 で得られたセリア系複合微粒子分散液を 4.5 g（dry 0.9 g）にイオン交換水 70 g を添加し、さらに攪拌しながら、0.25 ％の高純度セルロース繊維 60 g（dry 0.15 g）を添加した。ついで 10 酢酸と 3 安モニア水を添加し、最後にイオン交換水を添加して pH 5.0、砥粒濃度 0.6 質量％の研磨スラリー 150 g を得た。

なお、研磨スラリー中の酢酸濃度は 0.0084 mol/L で、安モニア濃度は 0.048 mol/L で、高純度セルロース繊維の添加量は、1000 ppm であった。

[0241] 得られたスラリーを用いて研磨試験を行った。

[0242] <実施例 18>

実施例 14 において、準備例 3-2 で得られたセリア微粒子を用いた以外は、実施例 14 と同様に実施した。

[0243] <比較例 8>

準備例 3-2 で得られたセリア微粒子にイオン交換水を添加して、0.6 質量％とし、3 酢酸で pH を 5.0 に調整した研磨スラリーを用いて研磨試験を行った。

[0244] <比較例 9>

準備例2で得られた高純度セルロース繊維（A1）にイオン交換水を添加して1000ppmに調整し、3%硝酸でpHを5.0に調整した研磨スラリーを用いて研磨試験を行った。

[0245] 表7～9に、実施例14～18及び比較例8～9の各種結果を示す。なお、比較のため、比較例1の結果もあわせて示す。表7に、セリア系複合微粒子のシリカ母粒子の情報を示す。表8に、セリア系複合微粒子及び子粒子の情報を示す。表9に、研磨試験に使用したスラリーの情報及び研磨評価結果を示す。

[0246] [表7]

測定対象			実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	比較例1	比較例8	比較例9
シリカ母粒子の平均粒子径		nm	108	108	108	108	-	108	-	-
シリカ母粒子の性状		-	非晶質	非晶質	非晶質	非晶質	-	非晶質	-	-
シリカ母粒子	シリカ母粒子の不純分	Na	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	-	1ppm以下	-
		Ag	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	-	1ppm以下	-
		Al	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	-	1ppm以下	-
		Ca	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	-	1ppm以下	-
		Cr	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	-	1ppm以下	-
		Cu	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	-	1ppm以下	-
		Fe	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	-	1ppm以下	-
		K	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	-	1ppm以下	-
		Mg	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	-	1ppm以下	-
		Ni	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	-	1ppm以下	-
		Ti	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	-	1ppm以下	-
		Zn	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	-	1ppm以下	-
		U	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	-	1ppm以下	-
		Th	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	-	1ppm以下	-
		SO4	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	-	1ppm以下	-
		NO3	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	-	1ppm以下	-
		Cl	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	-	1ppm以下	-
		F	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	-	1ppm以下	-

[0247]

[表8]

測定対象			実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	比較例1	比較例8	比較例9
セリア系複合微粒子	セリア系複合微粒子中のSiO ₂ 含有率(質量%)	%	46.0	46.0	46.0	46.0	—	46.0	—	—
	セリア系複合微粒子中のCeO ₂ 含有率(質量%)	%	54.0	54.0	54.0	54.0	100.0	54.0	100.0	—
	シリカ100質量部に対するセリア質量部	%	117.4	117.4	117.4	117.4	—	117.4	—	—
	焼成温度	℃	1090	1090	1090	1090	710	1090	710	—
	結晶子径	nm	15	15	15	15	34.7	15	34.7	—
	子粒子の平均粒子径	nm	18	18	18	18	—	18	—	—
	複合微粒子の比表面積	m ² /g	37	37	37	37	10	37	10	—
	結晶形態	—	セリアナイト	セリアナイト	セリアナイト	セリアナイト	セリアナイト	セリアナイト	セリアナイト	—
	平均粒子径	μm	0.102	0.102	0.102	0.102	0.117	0.102	0.117	—
	セリア系複合微粒子の不純分	Na	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	—
		Ag	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	—
		Al	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	—
		Ca	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	—
		Cr	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	—
		Cu	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	—
		Fe	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	—
		K	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	—
		Mg	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	—
		Ni	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	—
		Ti	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	—
		Zn	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	—
		U	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	—
		Th	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	—
		SO ₄	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	—
		NO ₃	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	—
		Cl	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	—
		F	ppm	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	1ppm以下	—

[0248]

[表9]

	測定対象			実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	比較例1	比較例8	比較例9
研磨スラリー	砥粒	種類	－	セリア系複合微粒子	セリア系複合微粒子	セリア系複合微粒子	セリア系複合微粒子	セリア微粒子	セリア系複合微粒子	セリア微粒子	添加無し
	セルロース系添加剤	種類	－	高純度セルロース繊維(A1)	高純度セルロース繊維(A1)	高純度セルロース繊維(A1)	高純度セルロース繊維(A1)	高純度セルロース繊維(A1)	添加無し	添加無し	高純度セルロース繊維(A1)
		スラリー中のセルロース系添加剤濃度	ppm	1000	2000	4000	1000	1000	0	0	1000
	添加剤(酸・アルカリ)	添加剤 酸種類		硝酸	硝酸	硝酸	酢酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸
		スラリー中の酸濃度	mol/l	0.0014	0.0014	0.0012	0.0084	0.014	0.0013	0.0013	0.0002
		添加剤 アルカリ種類	－	アンモニア	アンモニア	アンモニア	アンモニア	アンモニア	アンモニア	アンモニア	アンモニア
		スラリー中のアンモニア濃度	mol/l	0.048	0.048	0.048	0.048	0.043	0.035	0.048	0.013
	スラリーpH		－	5	5	5	5	5	5	5	5
	固形分重量あたりNa		ppm	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下
	固形分重量あたりK		ppm	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下
研磨評価	砥粒濃度		%	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0
	SiO2膜	研磨速度	nm/min	609	768	1150	694	335	430	259	32
		表面粗さ	－	0.10	0.10	0.09	0.10	0.13	0.11	0.14	0.15
		研磨傷	－	明確には認められない	明確には認められない	明確には認められない	明確には認められない	明確には認められない	明確には認められない	明確には認められない	明確には認められない
	アルミハードディスク	スクラッチ	－	非常に少ない	非常に少ない	非常に少ない	非常に少ない	非常に少ない	少ない	少ない	少ない

[0249] 表9に示すように、アンモニウム型の高純度セルロース繊維（A1）を用いた本発明の研磨組成物（実施例14～18）は、不純分が少なく、研磨速度が向上し、スクラッチも少なく、且つ平滑性（表面粗さ）も良好であることがわかる。また、実施例14及び実施例1（表4参照）に示すように、アンモニウム型の高純度セルロース繊維（A1）を用いた本発明の研磨組成物は、セルロース繊維（A）を用いた場合よりもさらに研磨速度が向上することがわかる。

[0250] <試験例>

実施例1（準備例1）で得られたセリア系複合微粒子を含む研磨スラリーについて、流動電位の測定及びカチオンコロイド滴定を行った。滴定装置として、流動電位滴定ユニット（PCD-500）を搭載した自動滴定装置AT-510（京都電子工業製）を用いた。

まず、固形分濃度を1質量％に調整した実施例1（準備例1）のセリア系

複合微粒子を含む研磨スラリーに 0.05% の塩酸水溶液を添加して pH 6 に調整した。その液の固形分として 0.8 g に相当する量を流動電位測定装置のセルにとり、流動電位の測定を行った。次に、カチオンコロイド滴定液（0.0025 N ポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウム溶液）を添加して滴定を行った。そして、カチオンコロイド滴定液の添加量（m l）を X 軸、セリア系複合微粒子を含む研磨スラリーの流動電位（m V）を Y 軸にプロットして、流動電位曲線の開始点における流動電位 I（m V）、ならびにクニックにおける流動電位 C（m V）及びカチオンコロイド滴定液の添加量 V（m l）を求め、 $\Delta PCD/V = (I - C)/V$ を算出した。

なお、下記に示す以下比較例 10 の研磨スラリーについても同様にして $\Delta PCD/V = (I - C)/V$ を算出した。

[0251] <比較例 10>

準備例 1 において、解砕時の pH を 8.4 とした以外は、準備例 1 と同様を実施した。この砥粒をイオン交換水で希釈し、3% 硝酸で pH を調整し、砥粒濃度 0.6 質量% で、pH 5.0 の研磨スラリーを調製した。実施例 1 と同様に測定した研磨スラリーの研磨速度は 300 nm/分であった。

[0252] これらの結果を表 10 に示す。

[0253] [表10]

	実施例 1	比較例 10
初期流動電位 (m V)	- 580	- 568
$\Delta PCD/V$	- 65	- 132

[0254] 流動電位曲線を確認したところ、実施例 1 の初期流動電位（カチオンコロイド滴定量 0 m l の場合の流動電位で、pH 6 のポイント）は、- 580 m V で負の流動電位を示しており、 $\Delta PCD/V$ は - 65 で、- 110.0 ～ - 15.0 の範囲にあった。

符号の説明

[0255] 1 微粒子収容手段

- 2 セルロース収容手段
- 3 混合部
- 4 濾過手段
- 5 吐出手段
- 6 切り替えコック
- 7 ポンプ
- 1 1 第 1 研磨組成物収容手段
- 1 2 第 2 研磨組成物収容手段
- 1 3 合流部
- 1 4 濾過手段
- 1 5 吐出手段
- 1 6 切り替えコック
- 1 7 ポンプ

請求の範囲

- [請求項1] 砥粒と、セルロースユニットがカルボキシ基を有する変性マイクロフィブリルセルロースと、分散媒とを含むことを特徴とする研磨組成物。
- [請求項2] 変性マイクロフィブリルセルロースが、セルロースユニットのC 6 位の水酸基の少なくとも一部がカルボキシ基に酸化された変性マイクロフィブリルセルロースであることを特徴とする請求項 1 に記載の研磨組成物。
- [請求項3] Na 及びK の各含有量が固形分重量当たり 1 0 0 p p m 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の研磨組成物。
- [請求項4] Ag、Al、Ca、Cr、Cu、Fe、Mg、Ni、Ti、Zn 及びZr の各含有量が固形分重量当たり 1 0 0 p p m 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の研磨組成物。
- [請求項5] 前記変性マイクロフィブリルセルロースが、カルボキシ基の水素原子がアンモニウムに置換されたアンモニウム型変性マイクロフィブリルセルロースであることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の研磨組成物。
- [請求項6] 前記変性マイクロフィブリルセルロースは、カルボキシ基の含有量が、0. 5 ～ 2. 8 m m o l / g であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の研磨組成物。
- [請求項7] 前記変性マイクロフィブリルセルロースは、数平均繊維径が 1 ～ 1 0 0 n m、数平均繊維長が 0. 0 1 ～ 3 0 0 μ m、数平均繊維長と数平均繊維径の比（数平均繊維長／数平均繊維径）が 1 0 ～ 3 0 0 0 のセルロース繊維であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の研磨組成物。
- [請求項8] 前記砥粒が、酸化セリウム、酸化クロム、シリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン及び酸化鉄の少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の研磨組成物。

- [請求項9] 前記砥粒が、非晶質シリカを主成分とする母粒子、及び該母粒子の表面に設けられた非晶質シリカを主成分とするシリカ層を有し、該シリカ層に結晶性セリアを主成分とする子粒子が分散している、セリア系複合微粒子であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の研磨組成物。
- [請求項10] 前記セリア系複合微粒子は、
平均粒子径が50～350nmであり、
シリカとセリアとの質量比 ($M_{SiO_2} : M_{CeO_2}$) が100 : 11～100 : 316であり、セリアの平均結晶子径が10～50nmであることを特徴とする請求項9に記載の研磨組成物。
- [請求項11] カチオンコロイド滴定を行った場合に、下記式(1)で表されるクニックにおけるカチオンコロイド滴定液の添加量(V)に対する流動電位変化量(ΔPCD)の比($\Delta PCD/V$)が-110.0～-15.0となる流動電位曲線が得られることを特徴とする請求項9又は10に記載の研磨組成物。
$$\Delta PCD/V = (I - C) / V \cdots \text{式(1)}$$

(式(1)中、Cは、クニックにおける流動電位(mV)を示し、Iは、流動電位曲線の開始点における流動電位(mV)を示し、Vは、クニックにおけるカチオンコロイド滴定液の添加量(mL)を示す。)
- [請求項12] 0.0001～0.13mol/Lの酢酸基又は硝酸基を含む酸成分と、
0.003～0.13mol/Lのアンモニウム又はアミンを含む塩基成分と、
を含むことを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の研磨組成物。
- [請求項13] シリカ膜が形成された半導体基板の研磨に用いられることを特徴と

する請求項 1 ～ 1 2 のいずれかに記載の研磨用組成物。

[請求項14] 前記砥粒に対する前記変性マイクロフィブリルセルロースの質量比（変性マイクロフィブリルセルロース／砥粒）が0.002～20であることを特徴とする請求項 1 ～ 1 3 のいずれかに記載の研磨組成物。

[請求項15] セルロースユニットのC 6 位の水酸基の少なくとも一部がカルボキシ基に酸化された変性マイクロフィブリルセルロースであって、
Na 及びKの各含有量が100ppm以下であることを特徴とする変性マイクロフィブリルセルロース。

[請求項16] Ag、Al、Ca、Cr、Cu、Fe、Mg、Ni、Ti、Zn及びZrの各含有量が100ppm以下であることを特徴とする請求項 1 5 に記載の変性マイクロフィブリルセルロース。

[請求項17] カルボキシ基の水素原子がアンモニウムに置換されたアンモニウム型変性マイクロフィブリルセルロースであることを特徴とする請求項 1 5 又は 1 6 に記載の変性マイクロフィブリルセルロース。

[請求項18] セルロースユニットのC 6 位の水酸基の少なくとも一部がカルボキシ基に酸化された変性マイクロフィブリルセルロースを含む分散液を、イオン交換樹脂を用いてイオン交換した後、アンモニア又はアミンを添加すると共に砥粒を添加することを特徴とするアンモニウム型変性マイクロフィブリルセルロースを含む研磨組成物の製造方法。

[請求項19] セルロースユニットのC 6 位の水酸基の少なくとも一部がカルボキシ基に酸化された変性マイクロフィブリルセルロース及び砥粒を含む分散液を、イオン交換樹脂を用いてイオン交換した後、アンモニア又はアミンを添加することを特徴とするアンモニウム型変性マイクロフィブリルセルロースを含む研磨組成物の製造方法。

[請求項20] セルロースユニットのC 6 位の水酸基の少なくとも一部がカルボキシ基に酸化された変性マイクロフィブリルセルロースを含む分散液を、イオン交換樹脂を用いてイオン交換した後、アンモニア又はアミンを添加することを特徴とするアンモニウム型変性マイクロフィブリルセル

ロースの製造方法。

[請求項21] 請求項1～14のいずれかに記載の研磨組成物からなる第1研磨組成物を用いて基板を研磨する第1次研磨工程と、

砥粒と、分散媒とを含む第2研磨組成物を用いて基板を研磨する第2次研磨工程と、を有することを特徴とする研磨基板の製造方法。

[請求項22] 第1研磨組成物及び／又は第2研磨組成物中の砥粒は、平均粒子径が10nm以上350nm以下であり、0.51μm以上の粗大粒子数が砥粒のドライ換算で100百万個/mL以下であることを特徴とする請求項21に記載の研磨基板の製造方法。

[請求項23] 第1研磨組成物の研磨速度が、第2研磨組成物の研磨速度の1.2倍以上であることを特徴とする請求項21又は22に記載の研磨基板の製造方法。

[請求項24] 砥粒を含む分散液を保持する微粒子収容手段と、変性マイクロフィブリルセルロースを含む分散液を保持するセルロース収容手段と、前記微粒子収容手段及びセルロース収容手段と連通する混合部と、該混合部の下流に設けられた吐出手段と、前記微粒子収容手段及び混合部の間に設けられた濾過手段とを備えた研磨組成物供給装置を用いる請求項21～23のいずれかに記載の研磨基板の製造方法であって、

第1次研磨工程が、前記微粒子収容手段から砥粒を含む分散液を濾過手段を介して混合部に供給すると共に、セルロース収容手段から変性マイクロフィブリルセルロースを含む分散液を混合部に供給し、混合部にて第1研磨組成物を形成し、該第1研磨組成物を吐出手段より研磨パッド上に供給し研磨する工程であり、

第2次研磨工程が、前記微粒子収容手段から第2研磨組成物としての砥粒を含む分散液を供給し、濾過手段を通過させた後、該第2研磨組成物を吐出手段より研磨パッド上に供給して研磨する工程である、ことを特徴とする研磨基板の製造方法。

[請求項25] 第1研磨組成物を保持する第1研磨組成物収容手段と、第2研磨組

成物を保持する第2研磨組成物収容手段と、第1研磨組成物収容手段及び第2研磨組成物収容手段と連通する吐出手段と、前記第2研磨組成物収容手段及び吐出手段の間に設けられた濾過手段とを備えた研磨組成物供給装置を用いる請求項21～23のいずれかに記載の研磨基板の製造方法であって、

第1次研磨工程が、前記第1研磨組成物収容手段から第1研磨組成物を供給し、該第1研磨組成物を吐出手段より研磨パッド上に供給して研磨する工程であり、

第2次研磨工程が、前記第2研磨組成物収容手段から第2研磨組成物を供給し、濾過手段を通過させた後、該第2研磨組成物を吐出手段より研磨パッド上に供給して研磨する工程である、

ことを特徴とする研磨基板の製造方法。

[請求項26] 請求項1～14のいずれかに記載の研磨組成物を研磨パッド上に滴下して基板を研磨することを特徴とする研磨基板の製造方法。

[請求項27] 砥粒は、平均粒子径が10nm以上350nm以下であり、0.51μm以上の粗大粒子数が砥粒のドライ換算で100百万個/mL以下であることを特徴とする請求項26に記載の研磨基板の製造方法。