

明 細 書

発明の名称：

異形シリカ系微粒子分散液およびその製造方法、粒子連結型シリカ微粒子分散液およびその製造方法、並びに研磨用砥粒分散液

技術分野

[0001] 本発明は、異形シリカ系微粒子分散液およびその製造方法に関する。

背景技術

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

[0003] 例えば、特許文献1には、7～1000nmの長径と0.3～0.8の短径／長径比を有するコロイダルシリカ粒子の数が全粒子中50％以上を占めるコロイダルシリカで研磨する半導体ウェハーの研磨方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2001-150334号公報

特許文献2：特許第6207345号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に記載の半導体ウェハーの研磨方法においては、短径／長径比が0.3～0.8と、シリカ粒子の平均異形度が高いために、研磨速度を

向上できる。しかしながら、シリカ粒子の平均異形度が高すぎる場合には、研磨後の基板にスクラッチが発生しやすく、基板表面の平滑性が低下するという点で問題があった。

また、特許文献2に記載の研磨方法においては、シリカ一次粒子が少なくとも4個以上クラスター化した異形シリカ粒子を使用することで高い研磨速度が得られることが示されている。しかしながら、少なくとも4個以上のクラスター化した構造を備えているため研磨速度は速いものの、クラスター構造を形成させる目的で凝集剤を使用しており、粗大粒子も多く、さらにクラスター化していない小さなサイズの球状粒子が多く含まれていることが判明した。その結果、粗大粒子によって研磨傷が発生しやすく、その一方で、研磨傷の修復効果や平滑化効果の高い、サイズの小さな粒子は真球状であり、研磨速度が遅いため、修復効果が小さいという点で改善の余地があることが判明した。

[0006] 本発明は、研磨スラリーとして使用した場合に、基板表面の平滑性を向上でき、かつ研磨速度を高くできる異形シリカ系微粒子分散液、並びに、異形シリカ系微粒子分散液の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の一態様によれば、下記工程(a)～下記工程(f)を備える、異形シリカ系微粒子分散液の製造方法が提供される。

下記工程(a)～下記工程(f)を備える、異形シリカ系微粒子分散液の製造方法。

工程(a)：珪酸アルカリ水溶液において、アルカリ金属に対するシリカのモル数の比が0.5以上10以下の範囲となるように調整し、必要に応じてアルカリを添加することで、 SiO_2 濃度を2質量%以上25質量%以下、かつ、イオン強度を0.4以上に調整して、種粒子前駆体分散液を得る工程

工程(b)：前記工程(a)で得られた種粒子前駆体分散液を、温度40℃以上100℃未満の範囲で加熱熟成する工程

工程(c)：前記工程(b)に続いて、加熱熟成した種粒子前駆体分散液に

、酸性珪酸液を、種粒子前駆体分散液のシリカ量に対する酸性珪酸液のシリカ量のモル比（ $[\text{酸性珪酸液のシリカ量}] / [\text{種粒子前駆体分散液のシリカ量}]$ ）が0.5以上10以下の範囲となるように添加して、種粒子分散液を得る工程

工程（d）：前記工程（c）で得られた種粒子分散液を、必要に応じてアルカリを添加することで、 SiO_2 濃度を2質量%以上15質量%以下、かつ、イオン強度を0.25以上に調整する工程

工程（e）：前記工程（d）に続いて、 SiO_2 濃度およびイオン強度を調整した種粒子分散液を、温度40℃以上100℃未満の範囲で加熱熟成する工程

工程（f）：前記工程（e）に続いて、加熱熟成した種粒子分散液に、酸性珪酸液を、種粒子分散液のシリカ量に対する酸性珪酸液のシリカ量のモル比（ $[\text{酸性珪酸液のシリカ量}] / [\text{種粒子分散液のシリカ量}]$ ）が5以上20以下の範囲となるように添加して、異形シリカ系微粒子を含有する異形シリカ系微粒子分散液を得る工程

[0008] 本発明の一態様によれば、下記〔1〕～〔4〕の条件を満たす異形シリカ系微粒子を含む、異形シリカ系微粒子分散液が提供される。

〔1〕動的光散乱法による平均粒子径が10nm以上300nm以下である。

〔2〕窒素吸着法により換算される平均粒子径が5nm以上200nm以下である。

〔3〕走査型電子顕微鏡写真を解析して求めた平均異形度が1.2以上10.0以下である。

〔4〕走査型電子顕微鏡写真を解析して求めた粒子径分布において、粒子径の小さい側からの個数割合（ $[\text{個数}] / [\text{全個数}]$ ）が0超1/10以下の範囲の粒子の平均異形度を〔A〕とし、粒子径の小さい側からの個数割合（ $[\text{個数}] / [\text{全個数}]$ ）が9/10超10/10以下の範囲の粒子の平均異形度を〔B〕としたとき、 $[\text{B}] / [\text{A}]$ の値が1.2以上である。

[0009] 本発明によれば、研磨スラリーとして使用した場合に、基板表面の平滑性を向上でき、かつ研磨速度を高くできる異形シリカ系微粒子分散液、並びに、異形シリカ系微粒子分散液の製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例 1－1 で得られた異形シリカ系微粒子を示す走査型電子顕微鏡写真である。

[図2]実施例 2－1 ～実施例 2－6 に係る立体状分岐構造を有する粒子連結型シリカ微粒子を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0011] [異形シリカ系微粒子分散液の製造方法]

以下、本実施形態に係る異形シリカ系微粒子分散液の製造方法について説明する。

本実施形態に係る異形シリカ系微粒子分散液の製造方法は、下記の工程（a）～工程（f）を備えることを特徴としている。

なお、本明細書において、異形シリカ系微粒子とは、球状シリカ系粒子以外の形状が異形の粒子のことをいう。ここで、球状シリカ系粒子は、形状が球状のシリカ系粒子のことをいう。また、異形シリカ系微粒子としては、球状シリカ系粒子が粉砕されたシリカ一次微粒子や、シリカ一次微粒子が連結した粒子、シリカ一次微粒子が連結した粒子を更にシリカで粒子成長させた形状等、球状以外の形状の粒子が全て挙げられる。シリカ一次微粒子が連結したとは、隣接するシリカ一次微粒子の間に生成した結合によって、隣接するシリカ一次微粒子同士が互いに固定化したことをいう。ここで結合の種類は特に限定されるものではないが、例えば隣接するシリカ一次微粒子のそれぞれの表面シラノール基同士の縮合反応により生じたシロキサン結合等の化学的結合を挙げられる。

[0012] [工程（a）]

工程（a）は、珪酸アルカリ水溶液において、アルカリ金属に対するシリカのモル数の比が 0.5 以上 10 以下の範囲となるように調整し、必要に応

じてアルカリを添加することで、 SiO_2 濃度を2質量%以上25質量%以下、かつ、イオン強度を0.4以上に調整して、種粒子前駆体分散液を得る工程である。

種粒子前駆体分散液におけるアルカリ金属に対するシリカのモル数の比が0.5未満の場合、アルカリ金属を多量に添加する必要があり、非経済的である。また、凝集し粗大な粒子が生じやすいため沈降が生じやすく、単分散した種粒子が生成し難いという点で問題がある。他方、アルカリ金属に対するシリカのモル数の比が1.0を超えると、生成する種粒子のサイズが非常に小さくなり、研磨用として必要なサイズに粒子成長させる手間が非常にかかり非経済的であること、また粒子成長幅が大きくなるため、得られる異形粒子の異形度が低下するという点で問題がある。また、同様の観点から、アルカリ金属に対するシリカのモル数の比は、1以上5以下であることが好ましい。

[0013] 珪酸アルカリ水溶液におけるアルカリ金属としては、カリウムおよびナトリウム、リチウム等が挙げられる。珪酸アルカリ水溶液において、 SiO_2 濃度およびアルカリ濃度(A_2O 濃度)は、特に限定されない。例えば、 SiO_2 濃度は、2質量%以上25質量%以下であることが好ましく、5質量%以上25質量%以下であることがさらに好ましい。 A_2O 濃度は、0.5質量%以上25質量%以下であることが好ましく、2質量%以上20質量%以下がさらに好ましい。

[0014] 種粒子前駆体分散液における SiO_2 濃度が2質量%未満では、得られる種粒子の異形度が低下してしまう。他方、この SiO_2 濃度が25質量%を超えると、凝集が進み、沈殿や粗大粒子が生じるという点で問題がある。また、同様の観点から、この SiO_2 濃度は、5質量%以上20質量%以下であることが好ましく、8質量%以上18質量%以下であることがより好ましい。

[0015] 種粒子前駆体分散液におけるイオン強度が0.4未満では、イオン強度が不足するため、種粒子前駆体や工程(b)および(c)等で生成した核粒子の会合が進まないため、種粒子の異形度が低下する。また、同様の観点から

、このイオン強度は、0.8以上2.5以下であることが好ましく、1.2以上2.0以下であることがより好ましい。

なお、本明細書において、分散液におけるイオン強度は、下式から算出される値を意味するものとする。なお、ここでイオン強度の計算に用いる元素は、粒子の凝集や会合に大きく影響を及ぼすアルカリ金属とアルカリ土類金属、ハロゲンのみをいう。

[0016] [数1]

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

[0017] ここで、式中のJはイオン強度を表す。C_iは系中のアルカリ金属とアルカリ土類金属、ハロゲ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、各物質が溶解した液のpHにおいて解離する物質のイオン濃度であり、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。例えば、水中でA(−)とB(+)とに解離する塩を、分散液に添加する場合は、酸AH、塩基BOHとに分け、A(−)とH(+)、およびB(+)とOH(−)各々のイオン濃度を算出する。また、pH調整等を使用する酸についても同様で、AHをA(−)とH(+)に分けて、それぞれイオン濃度を算定し、上記計算式にあてはめて算出する。

[0018] アルカリとしては、適宜公知のアルカリを用いることができる。また、アルカリとしては、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムからなる群から選択される少なくとも1種のイオン強度調整剤を用いることが好ましい。

[0019] [工程(b)]

工程(b)は、前記工程(a)で得られた種粒子前駆体分散液を、温度40℃以上100℃未満の範囲で加熱熟成する工程である。

この工程(b)により、分散液中のシリカ溶解度の均一化や種粒子前駆体の均一化等の溶液中の均質化等を行うことができる。本明細書においては、この安定化させる操作をシーディングと称する場合がある。

[0020] 加熱熟成する際の種粒子前駆体分散液におけるpHは、種粒子前駆体分散

液におけるイオン強度を高めるという観点から、10以上であることが好ましく、11以上であることが好ましい。

[0021] 加熱熟成する際の加熱温度が40℃未満では、シーディングの効果が得られない。他方、この加熱温度が100℃以上であると、反応液が沸騰するため安定的に生産できないという点で問題がある。また、同様の観点から、加熱熟成する際の温度は、60℃以上95℃以下であることが好ましい。

加熱熟成する際の熟成時間は、シーディングの効果の観点から、20分以上120分間以下であることが好ましく、60分間以上100分間以下であることがより好ましい。

[0022] アルカリとしては、適宜公知のアルカリを用いることができる。また、アルカリとしては、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムからなる群から選択される少なくとも1種のイオン強度調整剤を用いることが好ましい。

[0023] [工程(c)]

工程(c)は、前記工程(b)に続いて、加熱熟成した種粒子前駆体分散液に、酸性珪酸液を、種粒子前駆体分散液のシリカ量に対する酸性珪酸液のシリカ量のモル比（ $\frac{[\text{酸性珪酸液のシリカ量}]}{[\text{種粒子前駆体分散液のシリカ量}]}$ ）が0.5以上10以下の範囲となるように添加して、種粒子分散液を得る工程である。

種粒子前駆体分散液のシリカ量に対する酸性珪酸液のシリカ量のモル比が0.5未満では、シリカ量が不足するため種粒子が生成し難く、仮に種粒子が生成したとしてもサイズが小さく安定性も悪いという点で問題がある。他方、このシリカ量のモル比が10を超えると、種粒子の異形度が低下するという点で問題がある。また、同様の観点から、このシリカ量のモル比は、0.7以上5以下であることが好ましく、1以上2以下であることがより好ましい。

[0024] 酸性珪酸液を添加する際の保持温度は、酸性珪酸液の溶解と粒子への沈着促進という観点から、40℃以上100℃未満であることが好ましく、60℃以上95℃以下であることがより好ましい。

酸性珪酸液を添加する際の添加時間は、1時間未満の場合は、酸性珪酸液の添加速度が速すぎるため、自己核生成しやすい傾向にある。他方、15時間を超えると生産性が低下する傾向にある。また、同様の観点から、この添加時間は、2時間以上8時間以下であることがより好ましい。

酸性珪酸液を添加した後の保持時間は、10分間以上120分間以下であることが好ましい。

得られる種粒子分散液において、種粒子の動的光散乱法による平均粒子径は、工程(d)(e)で研磨用として必要なサイズに粒子成長させるが、種粒子が5nm未満の場合は、粒子成長幅をかなり大きくさせる必要があるため、異形度が低下する傾向にある。他方、100nm超の場合は、粒子成長後にサイズが大きくなり過ぎるため沈降しやすくなるという問題がある。また、同様の観点から、種粒子の動的光散乱法による平均粒子径は、10nm以上50nm以下であることがより好ましい。

[0025] 酸性珪酸液としては、珪酸アルカリ（珪酸アルカリ金属および珪酸アンモニウム等）の水溶液を陽イオン交換樹脂で脱アルカリし、得られる酸性珪酸液を使用できる。酸性珪酸液の SiO_2 濃度は、0.1質量%以上10質量%以下であることが好ましく、1質量%以上7質量%以下であることがより好ましい。

[0026] [工程(d)および工程(e)]

工程(d)は、前記工程(c)で得られた種粒子分散液を、必要に応じてアルカリを添加することで、 SiO_2 濃度を2質量%以上15質量%以下、かつ、イオン強度を0.25以上に調整する工程である。

ここで、アルカリとしては、工程(b)で用いるアルカリと同様である。

工程(e)は、前記工程(d)に続いて、 SiO_2 濃度およびイオン強度を調整した種粒子分散液を、温度40℃以上100℃未満の範囲で加熱熟成する工程である。

[0027] SiO_2 濃度を調整した種粒子分散液における SiO_2 濃度が2質量%未満では、濃度が薄いため生産性が低下する。他方、この SiO_2 濃度が15質量

%を超えると、凝集が進み過ぎて沈殿や粗大粒子が生じるという点で問題がある。また、同様の観点から、この SiO_2 濃度は、3質量%以上10質量%以下であることが好ましく、4質量%以上8質量%以下であることがより好ましい。

[0028] イオン強度を調整した種粒子分散液におけるイオン強度が0.25未満では、異形シリカ系微粒子が成長するほど、異形度が低下してしまう。また、同様の観点から、このイオン強度は、0.3以上0.7以下であることが好ましい。

[0029] 加熱熟成する際の種粒子分散液におけるpHは、種粒子分散液におけるイオン強度を高めるという観点から、10以上であることが好ましい。

[0030] 加熱熟成する際の加熱温度が40℃未満では、シーディングの効果が得られない。他方、この加熱温度が100℃以上であると、反応液が沸騰し、安定して生産できないという点で問題がある。また、同様の観点から、加熱熟成する際の温度は、80℃以上100℃未満であることが好ましい。

加熱熟成する際の熟成時間は、シーディングの効果の観点から、20分間以上120分間以下であることが好ましく、20分間以上60分間以下であることがより好ましい。

[0031] [工程(f)]

工程(f)は、前記工程(e)に続いて、加熱熟成した種粒子分散液に、酸性珪酸液を、種粒子分散液のシリカ量に対する酸性珪酸液のシリカ量のモル比（ $\frac{\text{酸性珪酸液のシリカ量}}{\text{種粒子分散液のシリカ量}}$ ）が5以上20以下の範囲となるように添加して、異形シリカ系微粒子を含有する異形シリカ系微粒子分散液を得る工程である。

ここで、酸性珪酸液としては、工程(c)で用いる酸性珪酸液と同様である。

[0032] 種粒子分散液のシリカ量に対する酸性珪酸液のシリカ量のモル比が5未満では、粒子が所望のサイズに成長しないため研磨速度が遅くなるという点で問題がある。他方、このシリカ量のモル比が20を超えると、粒子を成長さ

せ過ぎるため、粒子異形度が低下して研磨速度が遅くなるという点で問題がある。また、同様の観点から、このシリカ量のモル比は、6以上15以下であることが好ましい。

[0033] 酸性珪酸液を添加する際の保持温度は、酸性珪酸液の溶解と粒子への沈着反応の促進という観点から、40℃以上100℃未満であることが好ましく、80℃以上100℃未満であることが好ましい。

酸性珪酸液を添加する際の添加時間は、短すぎると珪酸が自己核生成するため好ましくない。また添加時間が長すぎると、経済性が悪化するため、5時間以上36時間以下であることが好ましく、8時間以上24時間以下であることがより好ましい。

酸性珪酸液を添加した後の保持時間は、10分間以上120分間以下であることが好ましい。

[0034] この工程（f）においては、アルカリ金属に対するシリカのモル数の比が30以上150以下であることが好ましく、35以上130以下であることがより好ましく、40以上120以下であることが特に好ましい。なお、アルカリ金属に対するシリカのモル数の比とは、工程（f）の終了時において、シリカの総モル数をアルカリ金属の総モル数で割った値である。

アルカリ金属に対するシリカのモル数の比が前記下限未満となると、アルカリ金属に対するシリカの量が不足していることになり、反応液のpHが高くなり過ぎるため、粒子の凝集が生じる傾向にある。また、仮に凝集が生じない場合でも、経時安定性が悪く、経時変化で粒子径が大きくなったり、凝集が生じる場合がある。他方、アルカリ金属に対するシリカのモル数の比が150を超えると、アルカリ金属に対するシリカの量が多すぎることになり、反応液中のpHが低くなるため、粒子成長のために添加した酸性珪酸液が粒子成長に寄与せず、自己核生成が生じる傾向にある。

[0035] [各工程の作用効果]

工程（e）および（f）では、工程（c）で得られた種粒子をさらに会合させ、所望のサイズや異形度に調整し、かつ粒子成長させる工程である。こ

の工程では種粒子を含む溶液にアルカリ金属等を添加して系内のイオン強度を所定値以上に調整し、さらに種粒子の濃度、すなわち工程（e）におけるシリカ濃度を所定範囲内に調整することで、種粒子を会合させ、会合度を制御できる。次いで、工程（f）で、この溶液に酸性珪酸液を添加することで、会合させた粒子のネック部をシリカで埋めることで会合構造を補強しながら、所望のサイズ、異形度を備える粒子を得ることができる。

会合させた種粒子は酸性珪酸液で粒子成長させているため、種粒子同士が強固に結合している。そのため研磨に使用しても粒子が崩壊することはない。また異形粒子率が高く、さらに異形状状によって、基板との接触面積が高いため、高い研磨速度を示す。さらにサイズの小さい粒子の異形度も高いことから、大粒子によって生じた研磨傷の修復効果が高い。

[0036] この際、工程（e）のシリカ濃度が2%未満では種粒子が会合し難く、仮に会合したとしても異形度の低い粒子しか得られない。また反応濃度が低いと生産性効率も悪い。シリカ濃度が15%超の場合は、高濃度であるため生産効率は高いが、種粒子の凝集が生じ、粗大な粒子が生成し沈殿が生じる傾向にある。

また、イオン強度調整剤としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン及びこれらの塩や水酸化物等が挙げられるが、工程（e）で使用するイオン強度調整剤はアルカリ金属の水酸化物が好ましい。アルカリ金属の水酸化物は、イオン強度調整とともに核生成や粒子成長の触媒を兼ねることができるからである。アルカリ金属の水酸化物としてはNaOH、KOHを添加してもよく、原料の珪酸アルカリから持ち込まれるアルカリ金属の水酸化物を利用してもよい。

[0037] 一方、KClやCaCl₂等のハロゲン化物の塩（ハロゲン化アルカリ）をイオン強度調整剤として使用した場合、これらは凝集剤として作用するため、種粒子の凝集が生じ、粗大粒子や沈殿が生じる傾向にある。沈殿が生じないように凝集剤を少量添加して、反応をさせると異形粒子は得られるものの、凝集剤量が少ないため、一部の粒子は異形化するものの、異形でない真球

や略真球粒子が多く存在する。そのため、得られた異形粒子は、異形粒子率が低くなる傾向にある。すなわち、粒子径の小さい粒子は異形度が低い粒子となり、粒子径が大きな凝集粒子は異形度が高くなり、異形度の二極化が生じる。通常、サイズの小さな粒子は研磨基板の平滑化効果が高いが、分布が広い粒子の場合、大粒子と小粒子が共存し小粒子は研磨速度が低いため、大粒子によって悪化した表面粗さの平滑化効果が小さくなる。その結果、研磨傷が多発しやすい傾向にある。

イオン強度が0.25未満では、イオン強度が不足するため粒子の会合が進まず、仮に会合したとしても異形度の低い粒子しか得られない。また、イオン強度が0.7以上の場合は、凝集が生じ沈殿が生じる傾向にある。

[0038] [異形シリカ系微粒子分散液]

次に、本実施形態に係る異形シリカ系微粒子分散液について説明する。

本実施形態に係る異形シリカ系微粒子分散液は、下記[1]～[4]の条件を満たす異形シリカ系微粒子を含むことを特徴としている。

本実施形態に係る異形シリカ系微粒子分散液は、前記本実施形態に係る異形シリカ系微粒子分散液の製造方法により作製できる。

[0039] [条件1]

条件1は、動的光散乱法による平均粒子径が10nm以上300nm以下であることである。

動的光散乱法による平均粒子径が10nm未満では、研磨スラリーとして使用した場合に研磨速度が低くなってしまう。他方、この平均粒子径が300nmを超えると、基板表面の粗さやうねり、およびスクラッチ等が悪化するという点で問題がある。また、同様の観点から、この平均粒子径は、30nm以上250nm以下であることが好ましく、50nm以上200nm以下であることがより好ましい。

[0040] [条件2]

条件2は、窒素吸着法により換算される平均粒子径が5nm以上200nm以下であることである。

窒素吸着法により換算される平均粒子径が5 nm未満では、必要な研磨速度が得られにくく、さらに小さな粒子が基板に残留しやすい。他方、この平均粒子径が200 nmを超えると、スクラッチが発生したり、研磨後の基板の表面粗さが悪化したり、うねりが悪化する。また、同様の観点から、この平均粒子径は、10 nm以上150 nm以下であることが好ましく、20 nm以上100 nm以下であることがより好ましい。

[0041] [条件3]

条件3は、走査型電子顕微鏡写真を解析して求めた平均異形度が1.2以上10以下であることである。

走査型電子顕微鏡写真を解析して求めた平均異形度が1.2未満では、異形度が不足しており、基板との接触面積が小さいため、研磨スラリーとして使用した場合に研磨速度が低くなってしまう。他方、この平均異形度が10を超えると、そのような粒子は製造プロセスが複雑であるため工業的に安定的な生産が難しく、また経済性も悪い。仮に異形度が10以上の粒子が得られとしても研磨速度はそれ以上向上せず、スクラッチが発生しやすいという点で問題がある。また、同様の観点から、この平均異形度は、1.2以上5以下であることがより好ましい。

[0042] 本明細書において、平均異形度は、走査型電子顕微鏡写真を解析して求められる。具体的には、走査型電子顕微鏡写真を観察し、各粒子に外接する外接長方形のうち最も面積が小さい長方形を求める。そして、外接長方形における長辺および短辺の長さを求め、短辺に対する長辺の比（ $[\text{長辺}] / [\text{短辺}]$ ）を異形度とする。各粒子について異形度を算出し、これらの平均値を平均異形度として算出できる。

[0043] [条件4]

条件4は、走査型電子顕微鏡写真を解析して求めた粒子径分布において、粒子径の小さい側からの個数割合（ $[\text{個数}] / [\text{全個数}]$ ）が0超1/10以下の範囲の粒子の平均異形度を[A]とし、粒子径の小さい側からの個数割合（ $[\text{個数}] / [\text{全個数}]$ ）が9/10超10/10以下の範囲の粒子の

平均異形度を $[B]$ としたとき、 $[B] / [A]$ の値が 1.2 以上であることである。

なお、粒子径の個数割合を求める際に用いた粒子径は、面積等価円の直径を用いた。面積等価円直径とは、走査型電子顕微鏡写真を解析して求められる。具体的には、走査型電子顕微鏡写真を観察し、各粒子の面積を求め、この面積と等しい円の直径を面積等価円直径として用いた。

$[B] / [A]$ の値が 1.2 以上であれば、スクラッチを抑制しつつ、研磨速度を向上できる。

ここで、 $[A]$ は、比較的小さな粒子群の平均異形度であり、 $[B]$ は、比較的大きな粒子群の平均異形度である。そのため、 $[B] / [A]$ の値が、1 以上であるということは、大きな粒子であるほど、異形度が大きくなる傾向があることを示す。

また、平均異形度が所定の範囲（1.2 以上 10 以下）にあり、さらに B / A 比が 1.2 以上の場合は、全体的に異形度が高く、さらに小粒子側成分も大粒子成分の異形度も高いことを示す。

通常、小さな粒子と大きな粒子は研磨性能への影響が大きい。サイズの大きな粒子は研磨速度が非常に高く、異形度が高まるにつれて研磨速度も向上するため、砥粒全体の研磨速度向上への寄与が非常に大きい。しかし、その一方で、サイズの大きな粒子は基板表面の粗さを悪化させたり、研磨傷の原因となる傾向にある。

一方、サイズの小さな粒子は研磨速度が低いため、砥粒全体の研磨速度を低下させるという意味で影響が大きい。その一方で、基板表面の平滑化への寄与が大きく、粗大粒子等が原因で生じたスクラッチの修復効果や平滑化の効果がある。従って、サイズの小さな粒子の異形度が適度に高ければ、表面粗さやスクラッチ等の修復効果が高まり、更に研磨速度の底上げにもなることから、小粒子の異形度が高いことが望ましい。

従って、小粒子の異形度が高く、さらに B / A 比が高い場合は、研磨速度は十分に高く、更に平滑でスクラッチの少ない基板表面を得ることができる。

。

このようなメカニズムにより、 $[B] / [A]$ の値が 1.2 以上であれば、スラッチを抑制しつつ、研磨速度を向上できるものと本発明者らは推察する。

また、同様の観点から、 $[B] / [A]$ の値は、1.2 以上 2 以下であることが好ましく、1.2 以上 1.80 以下であることがより好ましい。

また、上記の観点から、 $[A]$ の値は、1.13 以上であることが好ましく、1.15 以上 1.8 以下であることがより好ましい。 $[A]$ の値が 1.13 未満の場合、異形度が低く研磨速度が遅いため、表面平滑効果が小さくなるからである。他方、 $[A]$ の値が 1.8 超の場合、異形度が高いため研磨速度が高くなるが、平滑化効果よりも粗さを悪化させる効果が大きくなるからである。

[0044] [条件 5]

条件 5 は、走査型電子顕微鏡写真を解析して粒子の異形度を求めたとき、全粒子に占める異形粒子率（ $[\text{異形度が 1.2 以上の粒子の個数}] / [\text{全粒子の個数}] \times 100\%$ ）が 45% 以上であることである。なお、本実施形態においては、この条件 5 を満たすことがより好ましい。

全粒子に占める異形粒子率が 45% 以上であれば、研磨速度を更に向上できる。また、同様の観点から、この異形粒子率は、48% 以上 95% 以下であることが好ましく、50% 以上 90% 以下であることがより好ましい。異形粒子率が 95% 超の場合、研磨速度は高いものの基板表面粗さが悪化したり、スクラッチが生じやすい傾向にある。異形粒子率が 45% 未満の場合は、球形粒子が多くなるため研磨速度が低下するからである。

[0045] [条件 6]

条件 6 は、走査型電子顕微鏡写真を解析して、立体構造を備える粒子の個数を T とし、全粒子の個数を S としたとき、立体構造率（ $T / S \times 100\%$ ）が 10% 以上であることである。なお、本実施形態においては、この条件 6 を満たすことがより好ましい。粒子が立体的な構造を備える場合、球状や

平面状の粒子と比較して、立体部分が存在するため、基板への応力を集中させることで研磨速度を向上させることができる。

立体構造率が10%以上であれば、研磨速度を向上できる。また、同様の観点から、立体構造率は、12%以上95%以下であることが好ましく、15%以上90%以下であることがより好ましい。立体構造率が95%を超えると、研磨速度は高いものの研磨傷が多発したり、表面の平滑性が悪化する傾向にあるからである。

ここで、粒子が立体構造を備えているか否かの判定は、走査型電子顕微鏡写真での色合いで判断できる。なお、透過型電子顕微鏡写真を併用して、粒子の立体部分を見分けることもできる。

[0046] [用途]

本実施形態に係る異形シリカ系微粒子分散液は、研磨スラリーとして使用した場合に、基板表面の平滑性を向上でき、かつ研磨速度を高くできる。そのため、本実施形態に係る異形シリカ系微粒子分散液は、研磨用組成物または研磨スラリーの成分として好適に使用できる。

なお、研磨用組成物および研磨スラリーは、さらに他の成分を含むことができる。他の成分として、研磨促進剤、界面活性剤、親水性化合物、複素環化合物、pH調整剤およびpH緩衝剤から選ばれる1以上の成分を使用することができる。

実施例

[0047] 以下、実施例および比較例を示して本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[実施例1-1]

(種粒子分散液の調製)

純水329gに、珪酸カリウム水溶液（富士化学社製2号珪酸カリの水溶液、SiO₂濃度20.5質量%、K₂O濃度9.4質量%、アルカリ金属に対するシリカのモル数の比2.04）1.0kgを加え、さらに水酸化カリウム水溶液（東亜合成社製「スーパーカリR」KOH濃度48.0質量%）

157 g 添加し、均一になるまで攪拌した（工程（a））。この溶液の pH は 12.9 で、電気伝導度は 92.3 mS/cm で、SiO₂ 濃度は 13.8 質量% で、イオン強度は 1.305 であった。そして、この溶液を攪拌しながら 72℃ に昇温し、80 分間保持し、加熱熟成した種粒子前駆体分散液を得た（工程（b））。

次いで、この溶液の温度を保ったまま、酸性珪酸液（SiO₂ 濃度 4.55 質量%）6.51 kg を 5 時間かけて添加した。この種粒子前駆体分散液のシリカ量に対する酸性珪酸液のシリカ量のモル比（[酸性珪酸液のシリカ量] / [種粒子前駆体分散液のシリカ量]）は、1.44 であった。添加終了後も 72℃ に保持したまま、1 時間攪拌を行い、その後室温になるまで放冷して、種粒子分散液を得た（工程（c））。得られた種粒子分散液において、アルカリ金属に対するシリカのモル数の比は、5.0 であった。得られた種粒子の動的光散乱法による平均粒子径は、27 nm であった。

[0048] （異形シリカ系微粒子分散液の調製）

得られた種粒子分散液 700 g に、純水 144 g を添加し、均一になるまで攪拌した。この種粒子分散液において、SiO₂ 濃度は 5.2 質量% であり、イオン強度は 0.368 であった（工程（d））。さらに、この種粒子分散液を攪拌しながら 97.5℃ まで昇温し、30 分間 97.5℃ を保持した（工程（e））。次いで、97.5℃ を保持したまま、4.55 質量% の酸性珪酸液 8.96 kg を 12 時間かけて添加した。この種粒子分散液のシリカ量に対する酸性珪酸液のシリカ量のモル比（[酸性珪酸液のシリカ量] / [種粒子分散液のシリカ量]）は、9.3 であった。添加終了後も 97.5℃ を 1 時間保ったまま攪拌を継続し、その後室温になるまで放冷して、異形シリカ系微粒子分散液を得た（工程（f））。得られた異形シリカ系微粒子分散液において、アルカリ金属に対するシリカのモル数の比は、51.2 であった。

得られた異形シリカ系微粒子分散液を、限外ろ過膜を用いてシリカ濃度が 12 質量% になるまで濃縮した。次いで、ロータリーエバポレーターで 20

質量%まで濃縮した。得られた異形シリカ系微粒子の比表面積換算粒子径は49nmで、動的光散乱法粒子径は124nmであった。

なお、この異形シリカ系微粒子分散液の製造方法における各条件等について、表1に示した。

[0049] [実施例1-2~1-3]

表1に示す各条件等に従い各工程を行い、異形シリカ系微粒子分散液を得た。

[0050] [比較例1-1]

(種粒子(a)調製)

珪酸カリウム(SiO_2 濃度20.5質量%、 K_2O 濃度9.37質量%)87.8gに純水1,127gを添加し、水酸化カリウム水溶液(KOH 濃度3質量%)31.4gを添加し、攪拌した後に83℃に昇温し、83℃にて30分保持して前駆体分散液とした。この溶液の SiO_2 濃度は1.45質量%であった。

次に、 SiO_2 濃度4.6質量%の酸性珪酸液1,494gを3時間かけて連続的に添加した。続いて、酸性珪酸液8,963gを12時間かけて連続的に添加した。添加終了後、83℃にて1時間保った後、室温まで冷却した。得られた種粒子(a)の動的光散乱法粒子径は35nmであった。

得られたシリカゾルを、限外ろ過膜を用いてシリカ濃度が12質量%になるまで濃縮した。次いで、ロータリーエバポレーターで20質量%まで濃縮した。

[0051] (粒子(A)の調製)

純水1,692gに KOH 濃度48.5質量%の水酸化カリウム水溶液26.0gを添加し、均一になるまで攪拌した。攪拌を継続しながら4.6質量%の酸性珪酸液460.7gを添加し、次いで、種粒子(a)355gを添加した。この溶液の SiO_2 濃度は6.5質量%であった。さらに、87℃まで昇温し30分間87℃を保持した。次いで、87℃を保持したまま4.6質量%の酸性珪酸液11,388gを14時間かけて添加した。添加終了後

も 87℃を 1 時間保ったまま攪拌を継続し、室温になるまで放冷して、粒子 (A) を含むシリカゾルを得た。

次に、このシリカゾルを、限外ろ過膜を用いて 12 質量%まで濃縮した。次いで、ロータリーエバポレーターで 20 質量%まで濃縮した。得られた粒子 (A) の動的光散乱法粒子径は 64 nm で、比表面積換算粒子径は 43 nm であった。

[0052] [比較例 1-2]

(粒子 (B) の調製)

純水 23, 142 g に KOH 濃度 48.5 質量%の水酸化カリウム水溶液 274.7 g を添加し、均一になるまで攪拌した。攪拌を継続しながら 4.52 質量%の酸性珪酸液 4,951 g を添加し、次いで、比較例 1 の粒子 (A) の調製と同様にして得られたシリカゾル 3,336.8 g を添加した。この溶液の SiO₂ 濃度は 5.0 質量%であった。さらに、98℃まで昇温し 30 分間 98℃を保持した。次いで、98℃を保持したまま 4.52 質量%の酸性珪酸液 128.65 kg を 18 時間かけて添加した。添加終了後も 98℃を 1 時間保ったまま攪拌を継続し、室温になるまで放冷して、粒子 (B) を含むシリカゾルを得た。

次に、このシリカゾルを、限外ろ過膜を用いて 12 質量%まで濃縮した。次いで、ロータリーエバポレーターで 20 質量%まで濃縮した。得られた粒子 (B) の動的光散乱法粒子径は 110 nm で、比表面積換算粒子径は 80 nm であった。

[0053] [比較例 1-3]

実施例 1-1 と同様にして得られた種粒子分散液を使用し、実施例 1-1 の工程 (d) において、種粒子分散液に添加する純水の量を 1909 g とした以外は実施例 1-1 と同様に行って、異形シリカ系微粒子分散液を得た。

得られた異形シリカ系微粒子分散液を、限外ろ過膜を用いてシリカ濃度が 12 質量%になるまで濃縮した。次いで、ロータリーエバポレーターで 20 質量%まで濃縮した。得られた異形シリカ系微粒子の動的光散乱法粒子径は

47 nmで、比表面積換算粒子径は27 nmであった。

[0054] [比較例 1-4]

(粒子 (D) の調製)

純水9,483 gに珪酸ナトリウム水溶液 (SiO_2 濃度24.3質量%) 3,294 gを添加して均一になるまで攪拌したのち、4.5質量%の酸性珪酸液347 gと濃度20質量%のKCl (凝集剤) 254 gを5分間で添加して混合した (工程 (a))。この溶液の SiO_2 濃度は6.1質量%であった。

次いで、これを97℃に昇温し、97℃で30分間保持した。(工程 (b))

工程 (a) および工程 (b) における攪拌羽根の回転数を2.5 / secとした。その後、酸性珪酸液281.8 kgを15時間かけて添加し、添加終了後も97℃で30分放置した。このときのレイノルズ数は、使用したタンク形状、羽根形状、羽根サイズ、分散密度、粘度から 1.36×10^5 と算出された。続いて、室温まで冷却し、限外モジュールを用いて濃縮して、固形分濃度10質量%の粒子 (D) を含むシリカゾルを得た。次いで、ロータリーエバポレーターで20質量%まで濃縮した。得られた粒子 (D) の動的光散乱法粒子径は155 nmで、比表面積換算粒子径は65 nmであった。

[0055] [比較例 1-5]

(珪酸カリウム溶液の調製)

超純水3,699 kgに水酸化カリウム水溶液 (KOH濃度48.7質量%) 2,766 kgを添加し、均一になるまで攪拌した。この水酸化カリウム水溶液にシリカ粉末 (含水率20質量%) 2,82 kgを添加して混合した。この混合液を95℃に昇温し、4時間保持し、珪酸カリウム溶液を得た。

得られた珪酸カリウム溶液において、 SiO_2 濃度は24.5質量%であり、 K_2O 濃度は12.4質量%であり、 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ (モル比) は3.10であった (以下、この珪酸カリウム溶液ないしそれと同等の珪酸カリウム溶

液を「珪酸カリウム溶液（１）」と記す。）。

（前駆体分散液の調製）

超純水 2.344 kg に珪酸カリウム溶液（１） 0.88 kg を添加して均一になるまで攪拌し、アルカリ水溶液を得た。このアルカリ水溶液に、酸性珪酸液 0.15 kg を添加して混合した。この混合液を 98.5℃ に昇温し、1.3 時間保持し、前駆体分散液を得た。前駆体分散液は、SiO₂ 濃度 6.6 質量％であり、SiO₂/A₂O（モル比）は 3.2 であった。

[0056] （種粒子（e）の調製）

得られた前駆体粒子分散液全量に酸性珪酸液 6.97 kg を、98.5℃ で、4.9 時間かけて添加した。添加終了後も 98.5℃ で 0.5 時間放置し、種粒子（e）の分散液を得た。

この種粒子分散液の SiO₂ 濃度は 5.2 質量％で K₂O 濃度は 1.1 質量％であった。また、動的光散乱粒子径測定装置で測定した平均粒子径は 105 nm であった。

（粒子（E）の調製）

超純水 0.113 kg に珪酸カリウム溶液（１） 0.006 kg を添加した。これに種粒子（e）を含む種粒子分散液 10.34 kg を添加して混合した。この溶液の SiO₂ 濃度は 5.2 質量％であった。次いで、これを 97.5℃ に昇温し、0.5 時間保持した。

その後、97.5℃ で、酸性珪酸液 142.94 kg を 12 時間かけて添加した。添加終了後も 97.5℃ で 1 時間放置し、続いて室温まで冷却し、粒子（E）を含むシリカ粒子分散液を得た。得られたシリカ粒子分散液において、SiO₂ 濃度は 4.6 質量％であり、K₂O 濃度は 0.07 質量％であった。

続いて限外モジュールを用いて濃縮して SiO₂ 濃度 11.7 質量％のシリカ粒子分散液を調製した。次いで、ロータリーエバポレーターで 20 質量％まで濃縮した。得られた粒子（E）の比表面積換算粒子径は 41 nm で、動的光散乱法粒子径は 131 nm であった。

[0057] [異形シリカ系微粒子分散液およびその製造方法の評価]

まず、異形シリカ系微粒子分散液の製造方法における各条件等について、表 1 に纏めた。

また、異形シリカ系微粒子の物性測定と、異形シリカ系微粒子分散液の評価を、下記の方法により行った。得られた結果を表 2 に示す。なお、実施例 1-1 で得られた異形シリカ系微粒子の走査型電子顕微鏡写真を図 1 に示す。

(1) 平均粒子径の測定

得られた種粒子分散液および異形シリカ系微粒子分散液の動的光散乱法による平均粒子径を測定した。また異形シリカ系微粒子分散液について、窒素吸着法により換算される平均粒子径を測定した。

[0058] (2) 異形シリカ系微粒子の走査型電子顕微鏡写真による解析

(2-1) 平均異形度

平均異形度は、走査型電子顕微鏡写真を解析して求めた。具体的には、走査型電子顕微鏡写真を観察し、任意の 100 個以上の粒子について各粒子に外接する外接長方形のうち、面積が最小となる最小外接長方形を求める。そして、最小外接長方形における長辺および短辺の長さを求め、短辺に対する長辺の比（[長辺] / [短辺]）を異形度とする。各粒子について異形度を算出し、これらの平均値を平均異形度として算出した。

(2-2) 面積等価円平均粒子径

面積等価円粒子径とは、走査型電子顕微鏡写真を観察し、任意の 100 個以上の粒子について各粒子の投影面積に等しい面積をもつ円の直径を、各粒子の粒子径としたものである。

(2-3) 粒子群の平均異形度 [A]、[B]、および [B] / [A] の値

走査型電子顕微鏡写真を解析して、任意の 100 個以上の粒子について粒子径分布を求めた。なお、ここでの粒子径は、面積等価円平均粒子径である。この粒子径分布において、粒子径の小さい側からの個数割合（[個数] /

[全個数]) が 0 超 1 / 1 0 以下の範囲の粒子の平均異形度 [A] を求め、粒子径の小さい側からの個数割合 ([個数] / [全個数]) が 9 / 1 0 超 1 0 / 1 0 以下の範囲の粒子の平均異形度 [B] を求め、さらに、[B] / [A] の値を算出した。

(2-4) 異形粒子率

走査型電子顕微鏡写真を解析して、任意の 1 0 0 個以上の粒子について各粒子の異形度を求めた。そして、全粒子に占める異形粒子率 ([異形度が 1 . 2 以上の粒子の個数] / [全粒子の個数] × 1 0 0 %) を算出した。

(2-5) 立体構造率

走査型電子顕微鏡写真を解析して、任意の 1 0 0 個以上の粒子について立体構造を有する粒子の個数 S を求めた。そして、全粒子個数 T との比、T / S × 1 0 0 % を立体構造率として求めた。

(2-6) 粗大粒子数

異形シリカ系微粒子分散液の粗大粒子数は、Particle sizing system Inc. 社製 Accusizer 780APS を用いて測定を行った。また測定試料を純水で 1 質量% に希釈調整した後、測定装置に 5 mL 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. 5 1 μm 以上の粗大粒子数の値の平均値を算出した。さらに平均値を 1 0 0 倍して、異形シリカ系微粒子分散液のドライ換算の粗大粒子数とした。なお、測定条件は以下の通りである。

<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.

[0059] (3) 異形シリカ系微粒子分散液の研磨特性

(3-1) 評価用の研磨スラリーの調製

異形シリカ系微粒子分散液に純水を加え、 SiO_2 濃度1.0質量％に調整し、さらに5%硝酸を滴下し、pHを6.0に調整して、評価用の研磨スラリーとした。

(3-2) TEOS膜研磨速度

研磨装置は、ナノファクター社製NF-300を用い、研磨パッドはIC-1000/SUBA400の2層パッドを用いた。基板は8インチのプラズマTEOS膜(膜厚 $2\mu\text{m}$)を29mm角にカットしたものを用いた。研磨荷重は0.08MPaで、回転数ヘッドとプラテンの回転数は、それぞれ93rpm、87rpmとし、スラリー流量50g/minで15分間研磨を行った。研磨膜厚は、研磨前後の基板重量差を研磨膜厚として算出した。

[0060] (3-3) 研磨傷

[研磨試験]

・ 被研磨基板

被研磨基板として、ハードディスク用ニッケルメッキしたアルミ基板(東洋鋼板社製ニッケルメッキサブストレート)を使用した。本基板はドーナツ形状の基板である(外径95mmφ、内径25mmφ、厚さ1.27mm)。

・ 研磨試験

9質量％のシリカ系粒子分散液344gを作製し、これに31質量％過酸

化水素水を5.65g加えた後に10質量%硝酸にてpHを1.5に調整して研磨スラリーを作製した。

上記被研磨基板を研磨装置（ナノファクター社製：NF300）にセットし、研磨パッド（FILWELL社製「ベラトリックスNO178」）を使用し、基板荷重0.05MPa、定盤回転数50rpm、ヘッド回転数50rpmで、研磨スラリーを40g／分の速度で供給しながら1μm研磨を行った。

・基板の研磨傷

研磨試験により得られた研磨基板を、超微細欠陥・可視化マクロ装置（VISION PSYTEC社製、製品名：Micro-Max VMX-3100）を使用し、観察条件はMME-250Wの白色光を10%に調整し、LA-180Meは0%にて観察した。

この観察では、基板表面にスクラッチ等で欠陥が存在すると白色光が乱反射され、欠陥部分が白く観察される。一方、欠陥が無い部分は白色光が正反射され、全面が黒く観察される。このように観察を行い、基板表面に存在するスクラッチ（線状痕）等によって生じる欠陥の面積（基板が白く観察される面積）を、次の基準に従って評価した。

「非常に少ない」：欠陥の面積が、3%未満である。

「少ない」：欠陥の面積が、3%以上、20%未満である。

「多い」：欠陥の面積が、20%以上、40%未満である。

「非常に多い」：欠陥の面積が、40%以上である。

[0061]

[表1]

工程	条件等	単位	実施例			比較例				
			1-1	1-2	1-3	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
種粒子分散液調製	アルカリ金属に対するシリカのモル数の比	-	2.04	2.04	2.04	3.13	20.2	2.04	3.2	3.2
	Si O ₂ 濃度	%	13.8	13.8	13.8	1.45	6.5	13.8	6.1	6.6
	イオン強度	-	1.305	1.305	1.305	0.16	0.115	1.305	0.732	0.362
	加熱温度	℃	72.0	80.0	80.0	83.0	87.0	72.0	97.0	97.5
工程 (b)	p H		12.9	12.9	12.9	-	-	12.9	-	-
工程 (c)	凝集剤	-	無し	無し	無し	無し	無し	無し	有り	無し
	種粒子前駆体分散液のシリカ量に対する酸性珪酸液のシリカ量のモル比	-	1.44	1.44	1.44	26.71	3.13	1.44	15.54	1.86
工程 (d)	Si O ₂ 濃度	%	5.2	5.2	6.3	6.5	5.0	1.5		5.15
	イオン強度	-	0.368	0.368	0.449	0.115	0.095	0.102		0.236
工程 (e)	加熱温度	℃	87.5	97.5	97.5	87.0	98.0	97.5	工程なし	97.5
工程 (f)	種粒子分散液のシリカ量に対する酸性珪酸液のシリカ量のモル比	-	9.3	9.3	9.3	3.8	4.4	9.3		12.2
	アルカリ金属に対するシリカのモル数の比	-	51.2	51.2	51.2	84.6	86.1	51.2		101.7

[0063] [立体状分岐構造を有する粒子連結型シリカ微粒子（立体状連結粒子）]

次に、本発明の別態様について、実施例2および比較例2を挙げて説明する。本発明における立体状分岐構造を有する粒子連結型シリカ微粒子は、鎖状で、かつ少なくとも1つの分岐（a）を有する構造と、この構造に対する立体構造を有することを特徴とする。より具体的には、粒子連結型シリカ微粒子は、図2に示すように、白丸で示すシリカ一次微粒子が鎖状に連結した鎖状構造（Ch）を有する。さらに、この鎖状構造（Ch）に、シリカ一次微粒子が連結して、分岐（a）を有する。ここで、分岐（a）の数は、1つ以上であればよく、特に制限はない。鎖状構造（Ch）と、分岐（a）とは、ほぼ同一平面上に存在する。そして、この平面に交差し、角度をなすような方向（以下、「立体方向」ともいう）に、黒丸で示されたシリカ一次微粒子が結合して、立体構造を有するように、分岐（b）または末端（c）を形成している。

[0064] 少なくとも1つの分岐（a）を有する構造と、この構造に対する立体構造を有するとは、具体的には次の（1）または（2）の構造のうちの少なくとも1つであることを意味する。

（1）前記分岐（a）に対し、立体方向に伸長してなる分岐（b）

（2）前記分岐（a）に対し、立体方向に伸長してなる末端（c）

[0065] 前記鎖状とは、シリカ微粒子が連結してなる細長い構造を指し、屈曲状ないし直鎖状と呼ぶこともできる。なお、この様な鎖状粒子が両端で結合し、環状を構成してなる粒子連結構造、網目構造、シリカ一次微粒子が凝集してテトラポッド様となった構造およびシリカ一次微粒子の不規則な凝集体（例えば、複数のシリカ一次微粒子を含む塊状の凝集体）は、前記鎖状の範囲には含まれない。

[0066] 前記分岐（a）とは、立体状連結粒子の両末端のシリカ一次微粒子を除いた粒子において、直鎖方向以外にシリカ一次微粒子またはシリカ一次微粒子の連結体の末端が結合してなる枝分かれ構造を指す。（立体状連結粒子において分岐（a）が結合してなるシリカ一次微粒子を含む鎖状部分を「主鎖」

と称する。)

前記分岐 (b) とは、立体状連結粒子の両末端のシリカ一次微粒子を除いた粒子において、直鎖方向以外にシリカ一次微粒子またはシリカ一次微粒子の連結体の末端が結合してなる枝分かれ構造であって、前記分岐 (a) の伸長方向に対し、立体方向に伸長してなる分岐を指す。立体方向については、後記のとおり、透過型電子顕微鏡写真から判定することができる。

前記末端 (c) とは、立体状連結粒子の両末端のシリカ一次微粒子を除いた粒子において、直鎖方向以外にシリカ一次微粒子またはシリカ一次微粒子の連結体の末端が結合してなる屈曲構造であって、前記分岐 (a) の伸長方向に対し、立体方向に伸長してなる屈曲構造を指す。ここで、立体方向については、後記のとおり、透過型電子顕微鏡写真から判定することができる。

前記立体状分岐構造を有する粒子連結型シリカ微粒子におけるシリカ一次微粒子の平均連結個数は、5 個以上 20 個以下の範囲にあることが好ましい。

[0067] [実施例 2 および比較例 2 で用いた分析方法]

以下に本発明の好適な実施例 2 を述べる。実施例 2 および比較例 2 における各種特性の測定方法については、特に断りの無い限り、以下に記す方法にて実施した。

[0068] [1] 動的光散乱法による平均粒子径測定方法

動的光散乱法による粒子連結型シリカ微粒子の平均粒子径 (D1) の測定方法は次のとおりである。

試料 (粒子連結型シリカ微粒子を含む分散液) を 0.58% アンモニア水にて希釈して、シリカ濃度 1 質量% に調整し、レーザーパーティクルアナライザー (例えば粒径測定装置 (1)) を用いて測定する。

[粒径測定装置 (1) の概要]

大塚電子株式会社製、型番「ゼータ電位・粒径測定システム ELSZ-1000」 (測定原理: 動的光散乱法、光源波長: 665.70 nm、温度調整範囲: 10~90℃、セル: 10 mm 角のプラスチックセル)

[0069] [2] 粒子連結型シリカ微粒子分散液（連結粒子分散液）における立体構造を有する粒子連結型シリカ微粒子（立体状連結粒子）の個数の測定方法および個数割合の算出方法

1. 測定試料の調製

（1）粒子連結型シリカ微粒子分散液を濃縮またはイオン交換水を用いて希釈し、固形分濃度0.05質量%とした。

（2）上記（1）で固形分濃度0.05質量%とした分散液に超音波をかけてから、その0.1gを撮影試料とした。

2. 連結粒子および立体状連結粒子の個数割合の測定方法

（1）上記1.で調製した試料を、透過型電子顕微鏡（株式会社日立製作所製、超高分解能走査電子顕微鏡・型番S-5500）を用い、20万倍で撮影した。

（2）得られた写真において、少なくとも粒子が連結した形状を有する粒子を、任意に200個選択した。

（3）これらの粒子について、立体状連結粒子を特定し、その粒子数を数えた。

立体状連結粒子の判定基準は次のとおりである。すなわち、特定の粒子連結型シリカ微粒子に関し、下記の1)～3)の要件を満たすかを確認する。

1) シリカ一次微粒子の連結個数が5個以上で鎖状構造を有すること。

2) 主鎖構成粒子のうち、末端の粒子以外の粒子に結合した分岐（分岐（a））が少なくとも1箇所存在すること。

3) 当該粒子上に重複して、他の一次粒子に比して、濃淡が濃い部分が確認できること。

以上の1)～3)の要件を満たす粒子連結型シリカ微粒子は、分岐（a）に対し、立体方向に伸長してなる分岐（b）あるいは立体方向に伸長してなる末端（c）を有し、立体構造を有すると見做し、立体状連結粒子とする。

（4）立体状連結粒子の個数%は、連結粒子200個あたりの立体状連結粒子の数を百分率で表したものである。

(5) 立体状連結粒子の体積％は、次の様にして求めた。

$D L a$ および $D T a$ を用いて画像解析法による平均粒子径 $D L T$ を求める。
 $D L T$ は以下の式で表される。

$$D L T = (D L a + D T a) / 2$$

ここで、立体状連結粒子の $D L T$ (平均粒子径) を $D L T t$ 、平面状連結粒子の $D L T$ (平均粒子径) を $D L T p$ とし、立体状連結粒子の体積を $V L T t$ 、平面状連結粒子の体積を $V L T p$ としたとき、 $V L T t$ と、 $V L T p$ は、それぞれ次の様に求められる。

$$V L T t = \Sigma (D L T t / D p)^3 \times (\text{立体状連結粒子の個数}\%)$$

$$V L T p = \Sigma (D L T p / D p)^3 \times (\text{平面状連結粒子の個数}\%)$$

そして、求めた $V L T t$ および $V L T p$ から立体状連結粒子の体積％ (W) を以下の式で求めることができる。

$$W = V L T t / (V L T p + V L T t) \times 100$$

ここで、 $D p$ は、単粒子の平均粒子径 [nm] である。

[0070] [3] 立体状連結粒子の平均連結個数の測定方法

1. 立体状連結粒子の平均連結個数の測定方法

(1) 前記 [2] と同様に測定した電子顕微鏡写真を用意する。

(2) 同写真における立体状連結粒子におけるシリカ一次微粒子の連結個数を目視によって数えた。

(3) 任意に選択した 50 個の立体状連結粒子について上記 (2) を行い、シリカ一次微粒子の連結個数を平均した。この平均値を立体状連結粒子の平均連結個数とした。

2. 立体状連結粒子におけるシリカ一次微粒子の平均粒子径 [F] の測定方法

(1) 前記 [2] と同様に測定した電子顕微鏡写真を用意する。

(2) 同写真における立体状連結粒子におけるシリカ一次微粒子の粒子径をそれぞれ測定し、その平均値を求める。

(3) 任意に選択した 50 個の立体状連結粒子について上記 (2) を行い、

50個の平均値を求め、その値を前記平均粒子径〔F〕とする。

なお、平面状連結粒子の測定を行う場合も上記と同様である。

[0071] [4] 立体状分岐構造を有する粒子連結型シリカ微粒子（立体状連結粒子）における長さ方向の平均最長径（DL a）および太さ方向の平均直径（DT a）の測定方法

1. 測定試料の調製および走査型顕微鏡（SEM）を用いた撮影

測定試料の調製およびSEMを用いた撮影は、上記〔2〕立体状連結粒子の平均連結個数の測定方法における1. に準じて行った。

2. 立体状連結粒子における長さ方向の平均最長径（DL a）の測定方法

（1）上記〔2〕において、使用した電子顕微鏡写真を用い、立体状連結粒子において、粒子外縁間の2点間を結ぶ線分のうち、その長さが最長となる線分の長さを最長径（DL）とする。

（2）任意に選択した50個の立体状連結粒子について上記（1）を行い、それらの平均値（〔50個の立体状連結粒子について、それぞれのDLを合計した値〕／50）を長さ方向の平均最長径DL aとした。

3. 立体状連結粒子における太さ方向の平均直径（DT a）の測定方法

（1）上記〔2〕において、使用した電子顕微鏡写真を用い、立体状連結粒子において、粒子外縁間の2点間を結ぶ線分のうち、その長さが最長となる線分を方向を長さ方向と定め、それに対し、直交する方向を太さ方向とする。

（2）前記DLと直交する線分が粒子外縁と交わる2交点を求め、該2交点間の距離が、最長となる線分をDTとする。

（3）任意に選択した50個の立体状連結粒子について上記（2）の測定を行い、それらの平均値（DT 50個の合計／50）を太さ方向の平均直径DT aとした。

4. 任意に選択した50個の立体状連結粒子について上記（2）の測定を行い、50個の立体状連結粒子のそれぞれのDTの値について変動係数を求め、それらを平均した値を平均変動係数（C. V.）とした。

[0072] [5] シラノール基密度の測定方法

Na タイトレーション法による比表面積測定および平均粒子径測定

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

2) 0.1 モル/L 塩酸を加え、pH を 3.6 にする。

3) 塩化ナトリウムを 30 g 加え、純水で 150 mL に希釈し、10 分間攪拌する。

4) pH 電極をセットし、攪拌しながら 0.1 モル/L 水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、pH 4.0 に調整する。

5) pH 4.0 に調整した試料を 0.1 モル/L 水酸化ナトリウム水溶液で滴定し、pH 8.7~9.3 の範囲での滴定量と pH 値を 4 点以上記録して、0.1 モル/L 水酸化ナトリウム水溶液の滴定量を X、その時の pH 値を Y として、検量線を作る。

6) 次の式 (2) から SiO_2 1.5 g 当たりの pH 4.0 から 9.0 までに要する 0.1 モル/L 水酸化ナトリウム水溶液の消費量 V (mL) を求め、後記式 (3) に従って比表面積 SA [m^2/g] を求める。

$$V = (A \times f \times 100 \times 1.5) / (W \times C) \cdots (2)$$

上記式中、

A : SiO_2 1.5 g 当たり pH 4.0 から 9.0 までに要する 0.1 モル/L 水酸化ナトリウム水溶液の滴定量 (mL)

f : 0.1 モル/L 水酸化ナトリウム水溶液の力価

W : 試料採取量 (g)

C : 試料の SiO_2 濃度 (質量%)

をそれぞれ表す。

$$SA = 29.0 V - 28 \cdots (3)$$

また、比表面積換算粒子径 D_2 (nm) は、式 (4) から求める。

$$\text{比表面積換算粒子径 } D_2 \text{ (nm)} = 6000 / (\rho_{\text{SiO}_2} \times SA) \cdots (4)$$

)

(ここで、 ρ_{SiO_2} はシリカ粒子の密度 $2.2 \text{ [g/cm}^3]$ を表す。)

ここで本発明の連結型微粒子の表面シラノール基密度は、次のように測定するものとする。

初めに、前述の比表面積を測定するシアーズ法の手順1)～6)によって、NaOH滴定量を求める。次に、下記式に基づきシラノール基密度 ρ を算出することができる。

$$\rho = (a \times b \times NA) \div (c \times d1)$$

上記式中、 ρ ：シラノール基密度(個/nm²)、 a ：滴定に用いたNaOH溶液の濃度(mol/L)、 b ：pH4～9のNaOH溶液の滴下量(mL)、 NA ：アボガドロ数、 c ：シリカ質量(g)、 $d1$ ：窒素吸着法で求めた比表面積換算粒子径(nm)

前記 $d1$ は以下のように求める。

BET法(窒素吸着法)による比表面積測定および平均粒子径測定

粒子連結型シリカゾル50mLをHNO₃でpH3.5に調整し、1-プロパノール40mLを加え、110℃で16時間乾燥した試料について、乳鉢で粉碎後、マッフル炉にて500℃、1時間焼成し、測定用試料とした。そして、比表面積測定装置(ユアサアイオニクス製、型番マルチソープ12)を用いて窒素吸着法(BET法)を用いて、窒素の吸着量から、BET1点法により比表面積を算出した。

具体的には、試料0.5gを測定セルに取り、窒素30vol%とヘリウム70vol%との混合ガス気流中、300℃で20分間脱ガス処理を行い、その上で試料を上記混合ガス気流中で液体窒素温度に保ち、窒素を試料に平衡吸着させる。次に、上記混合ガスを流しながら試料温度を徐々に室温まで上昇させ、その間に脱離した窒素の量を検出し、予め作成した検量線により、粒子連結型シリカゾルの比表面積を算出した。また、得られた比表面積(SA)を前記式(4)に代入して比表面積換算粒子径 $d1$ を求めた。

[0073] [6] カチオンコロイド滴定方法

(1) 固形分濃度 1 質量%に調整した粒子連結型シリカ微粒子分散液 80 g を試料とする。

(2) 試料を攪拌する。

(3) カチオンコロイド滴定液の滴下前における試料の流動電位 (mV) を測定する。

この流動電位 (mV) を流動電位曲線の開始における流動電位 I (mV) とする。

(4) 試料を攪拌し、流動電位を測定しながら、カチオンコロイド滴定液 (0.001 N ポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウム溶液) を滴下する。

(5) カチオンコロイド滴定液の滴下量 (mL) を x 軸および試料の流動電位 (mV) を y 軸とし、前記滴下量と前記流動電位との間の関係を描画し、流動電位曲線を得る。

(6) 流動電位曲線において、カチオンコロイド滴定液の滴下量に比し、流動電位が大きく変化する点 (変曲点) を、クニックとする。このクニックにおけるカチオンコロイド滴定液の添加量 V (mL) と流動電位 C (mV) を求める。

(7) クニックにおけるカチオンコロイド滴定液の添加量 (V) との比 ($\Delta PCD/V$) を、流動電位変化量 (ΔPCD) と、クニックにおけるカチオンコロイド滴定液の添加量 (V) との比 ($\Delta PCD/V$) を下記数式 (F1) より求める。

$$\Delta PCD/V = (I - C) / V \cdots (F1)$$

C : 前記クニックにおける流動電位 (mV)

I : 前記流動電位曲線の開始点における流動電位 (mV)

V : 前記クニックにおける前記カチオンコロイド滴定液の添加量 (mL) をそれぞれ表す。

[0074] [7] Ca、Mg および Al の含有割合の測定方法

1. 試料の調製

固形分濃度 20 質量%に調整した粒子連結型シリカ微粒子分散液 80 g を

試料とする。2. Ca、MgおよびAlの含有割合の測定方法

- (1) 約1 gの粒子連結型シリカ微粒子分散液を白金皿に精秤する。
- (2) 上記(1)に、リン酸3 mL、硝酸5 mLおよび弗化水素酸10 mLを加えて、サンドバス上で加熱する。
- (3) 乾固したら、少量の水と硝酸50 mLを加え溶解させて、100 mLのメスフラスコにおさめ、水を加えて、100 mLにする。
- (4) 次に、100 mLにおさめた溶液から分液10 mLを20 mLのメスフラスコに採取する操作を5回繰り返し、分液10 mLを5個得る。
- (5) これを用いて、ICPプラズマ発光分析装置(SII製、品番SPS5520)にて、標準添加法で測定を行う。
- (6) 同様の方法でブランクを測定し、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。
- (7) 上記測定値から、粒子連結型シリカ微粒子分散液に含まれるシリカ微粒子の単位質量あたりに含まれる各元素(Ca、MgおよびAl)の質量の割合を求めた。

[0075] [8] SiO₂絶縁膜(厚み1 μm)基板に対する研磨特性の評価方法と研磨用砥粒分散液の調製方法

[研磨用砥粒分散液の調製]

実施例および比較例の各々において得られた粒子連結型シリカ微粒子分散液あるいはシリカ微粒子分散液について、それぞれイオン交換水を加えて希釈し、いずれも固形分濃度1.0質量%に調整し、それぞれ硝酸水溶液(濃度5%)を添加してpH6.0に調整し、研磨用砥粒分散液とした。

[研磨試験方法]

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1 μm)基板を準備し、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0.04 MPa、テーブル回転速度90 rpmで研磨用砥粒分散液を200 mL/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板の重量変化を求めて研磨速度（ nm/min ）を算定した。また、研磨基材の表面の平滑性（表面粗さ $[R_a]$ ）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、表には表面粗さを記載した。

[0076] [原料としたシリカ微粒子の平均粒子径]

本発明の粒子連結型シリカ微粒子分散液を製造するための原料としたシリカ微粒子分散液におけるシリカ微粒子の平均粒子径の測定方法は次のとおりである。

[測定方法] シリカ微粒子分散液（固形分濃度：0.05質量%）を用いて作成した試料の透過型電子顕微鏡（倍率：20万倍）で撮影した。その写真を用い、50個の一次粒子を任意に選択した。任意に選択された各一次粒子を写真投影（平面視）した場合に、円形のものは、直径を粒子径とした。また、円形以外の一次粒子は、写真投影（平面視）した場合に粒子の外縁と外縁との間の距離について、最長のものと最短のものを平均した値を粒子径とした。50個の粒子について、粒子径を合計し、粒子の個数で除した平均値をシリカの平均粒子径とした。

[0077] [酸性珪酸液]

珪酸ナトリウム水溶液（ SiO_2 濃度5質量%）を陽イオン交換樹脂塔に通すことにより調製し、酸性珪酸液（ SiO_2 濃度4.6質量%、 pH 2.3、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ [モル比] = 1200）を調製した。

以下、実施例および比較例では、この酸性珪酸液を使用した。

[0078] [実施例2-1]

<粒子連結型シリカ微粒子分散液の調製>

シリカ微粒子分散液「カタロイドS1-50」（平均粒子径30nm（SEMによる画像解析法）、固形分濃度48質量%、日揮触媒化成（株）製）3,100gを、純水で固形分濃度15質量%に希釈した。

この希釈したシリカ微粒子分散液に、pH調整剤として酢酸水溶液（濃度3.0質量%）1,060gを添加し（ $WB/WLP_1 = 0.021$ ）、pHを4.6に調整した。

次に、このpHを調整したシリカ微粒子分散液を70℃で2時間保持し、粒子連結型シリカ微粒子分散液を得た。

[0079] 得られた粒子連結型シリカ微粒子分散液（固形分濃度13質量%）10,655gを、陰イオン交換によって、脱酢酸した。脱酢酸後のpHは10.4であった。

この脱酢酸した粒子連結型シリカ微粒子分散液5,067gに、純水4,128gを加え希釈した。これに、JIS3号水ガラス（ SiO_2 濃度24質量%、 SiO_2/Na_2O （モル比）=3）281gを添加した。水ガラス添加後のpHは、10.9であった。

続いて、酸性珪酸液（ SiO_2 濃度4.6質量%）35,839g（ $WS/WLP_2 = 2.5$ に相当）を、14時間かけて、添加した。この操作により、粒子成長させ、併せて一次粒子間のネック部をも成長させた。粒子連結型シリカ微粒子分散液（固形分濃度5.2質量%）を得た。

得られた粒子連結型シリカ微粒子分散液は、前記測定方法によって、立体状分岐構造を有する粒子連結型シリカ微粒子を含むことを確認した。立体状分岐構造（三次元分岐構造）を有する粒子連結型シリカ微粒子の個数割合は、14%であった。

[0080] 限外濾過装置にて、この粒子連結型シリカ微粒子分散液を濃縮し、 SiO_2 濃度を12%に調整した。さらに、ロータリーエバポレータにて、この粒子連結型シリカ微粒子分散液を濃縮し、 SiO_2 濃度を40質量%に調整し、各種測定を行った。

[0081] [実施例2-2]

<粒子連結型シリカ微粒子分散液の調製>

シリカ微粒子分散液「カタロイドS1-45P」（平均粒子径50nm（SEMによる画像解析法）、固形分濃度41質量%、日揮触媒化成（株）製

) 976 g を、純水で固形分濃度 5.1 質量%に希釈した。

この希釈したシリカ微粒子分散液を、陽イオン交換樹脂 (SK1BH、三菱ケミカル (株) 製) によって、脱塩した。脱塩後の pH は 3.6 であった。

これに、pH 緩衝剤として酢酸アンモニウム水溶液 (酢酸濃度 7.0 質量%、アンモニア濃度 6500 ppm) 146 g を添加し (WB/WLP₁ = 0.026)、pH を 4.5 に調整した。

次に、この pH を調整したシリカ微粒子分散液を 80℃で 33 時間保持し、粒子連結型シリカ微粒子分散液を得た。

[0082] 得られた粒子連結型シリカ微粒子分散液 (固形分濃度 5.0 質量%) 2,500 g を、陰イオン交換によって、脱酢酸した。脱酢酸後の pH は 9.0 であった。

この脱酢酸した粒子連結型シリカ微粒子分散液 2,134 g に、純水 102 g を加え希釈した。これにアンモニア水溶液 (濃度 3 質量%) を加え、pH を 10.8 に調整した。

続いて、酸性珪酸液 (SiO₂ 濃度 4.6 質量%) 6,386 g (WS/WLP₂ = 2.8 に相当) を、18 時間かけて、添加した。この操作により、粒子成長させ、併せて一次粒子間のネック部をも成長させた。粒子連結型シリカ微粒子分散液 (固形分濃度 4.4 質量%) を得た。

得られた粒子連結型シリカ微粒子分散液は、前記測定方法によって、立体状分岐構造を有する粒子連結型シリカ微粒子を含むことを確認した。立体状分岐構造 (三次元分岐構造) を有する粒子連結型シリカ微粒子の個数割合は、25% であった。

得られた粒子連結型シリカ微粒子分散液の濃縮および各種測定は、実施例 2-1 と、同様に行った。

[0083] [実施例 2-3]

<粒子連結型シリカ微粒子分散液の調製>

シリカ微粒子分散液「カタロイド S1-80P」 (平均粒子径 100 nm

(SEMによる画像解析法)、固形分濃度4.1質量%、日揮触媒化成(株)製)634gを、純水で固形分濃度10.5質量%に希釈した。

この希釈したシリカ微粒子分散液を、陽イオン交換樹脂(SK1BH、三菱ケミカル(株)製)によって、脱塩した。脱塩後のpHは3.2であった。

これに、pH緩衝剤として酢酸アンモニウム水溶液(酢酸濃度7.0質量%、アンモニア濃度6500ppm)61gを添加し(WB/WLP₁=0.016)、pHを4.5に調整した。

次に、このpHを調整したシリカ微粒子分散液を90℃で20時間保持し、粒子連結型シリカ微粒子分散液を得た。

[0084] 得られた粒子連結型シリカ微粒子分散液(固形分濃度9.5質量%)800gを、陰イオン交換によって、脱酢酸した。脱酢酸後のpHは10.1であった。

この脱酢酸した粒子連結型シリカ微粒子分散液700gに、純水1,633gを加え希釈した。これにアンモニア水溶液(濃度3質量%)を加え、pHを11.0に調整した。

続いて、酸性珪酸液(SiO₂濃度4.6質量%)を純水で希釈した希釈酸性珪酸液(SiO₂濃度2.3質量%)4,468gを、24時間かけて、添加した(WS/WLP₂=1.5に相当)。この操作により、粒子成長させ、併せて一次粒子間のネック部をも成長させた。粒子連結型シリカ微粒子分散液(固形分濃度2.5質量%)を得た。

得られた粒子連結型シリカ微粒子分散液は、前記測定方法によって、立体状分岐構造を有する粒子連結型シリカ微粒子を含むことを確認した。立体状分岐構造(三次元分岐構造)を有する粒子連結型シリカ微粒子の個数割合は、14%であった。

得られた粒子連結型シリカ微粒子分散液の濃縮および各種測定は、実施例2-1と、同様に行った。

[0085] [実施例2-4]

＜粒子連結型シリカ微粒子分散液の調製＞

シリカ微粒子分散液「カタロイドSS-160」（平均粒子径160nm（SEMによる画像解析法）、固形分濃度14質量%、日揮触媒化成（株）製）927gを、純水で固形分濃度11質量%に希釈した。

この希釈したシリカ微粒子分散液を、陽イオン交換樹脂（SK1BH、三菱ケミカル（株）製）によって、脱塩した。脱塩後のpHは2.7であった。

これに、pH緩衝剤として酢酸アンモニウム水溶液（酢酸濃度7.0質量%、アンモニア濃度6500ppm）122gを添加し（WB/WLP₁=0.066）、pHを4.4に調整した。

次に、このpHを調整したシリカ微粒子分散液を90℃で54時間保持し、粒子連結型シリカ微粒子分散液を得た。

[0086] 得られた粒子連結型シリカ微粒子分散液（固形分濃度9.5質量%）915gを、陰イオン交換によって、脱酢酸した。脱酢酸後のpHは10.5であった。

この脱酢酸した粒子連結型シリカ微粒子分散液740gに、純水1,593gを加え希釈した。

続いて、酸性珪酸液（SiO₂濃度4.6質量%）を純水で希釈した希釈酸性珪酸液（SiO₂濃度1.2質量%）2,472gを、48時間かけて、添加した（WS/WLP₂=0.4に相当）。この操作により、粒子成長させ、併せて一次粒子間のネック部をも成長させた。粒子連結型シリカ微粒子分散液（固形分濃度2質量%）を得た。

[0087] 更に、得られた粒子連結型シリカ微粒子分散液3,000gにアンモニア水（濃度5質量%）と珪酸液を同時添加してビルトアップし、立体状連結粒子を得た。

得られた粒子連結型シリカ微粒子分散液に、アンモニア水溶液（濃度3質量%）の99gと、前記希釈酸性珪酸液（SiO₂濃度1.2質量%）6,194gとを48時間かけて同時に添加した（WS/WLP₂=1.2）。粒子

連結型シリカ微粒子分散液（固形分濃度 1.8 質量％）を得た。

得られた粒子連結型シリカ微粒子分散液は、前記測定方法によって、立体状分岐構造を有する粒子連結型シリカ微粒子を含むことを確認した。立体状分岐構造（三次元分岐構造）を有する粒子連結型シリカ微粒子の個数割合は、7％であった。

得られた粒子連結型シリカ微粒子分散液の濃縮および各種測定は、実施例 2-1 と、同様に行った。

[0088] [実施例 2-5]

シリカ微粒子分散液「カタロイド S I-50」（平均粒子径 30 nm（SEM による画像解析法）、固形分濃度 4.8 質量％、日揮触媒化成（株）製）3,100 g を、純水で固形分濃度 1.5 質量％に希釈した。

これに、pH 調整剤として酢酸水溶液（濃度 3.0 質量％）1,060 g を添加し（WB/WLP₁=0.021）、pH を 4.6 に調整した。

次に、この pH を調整したシリカ微粒子分散液を 70℃ で 2 時間保持し、粒子連結型シリカ微粒子分散液を得た。

[0089] 得られた粒子連結型シリカ微粒子分散液（固形分濃度 13.0 質量％）10,655 g から、5,067 g を小分けした。この小分けした粒子連結型シリカ微粒子分散液に脱酢酸処理をすることなく、純水 4,128 g を加えて希釈した。

この希釈した粒子連結型シリカ微粒子分散液の全量に、J I S 3 号水ガラス（SiO₂ 濃度 2.4 質量％、SiO₂/Na₂O（モル比）=3）459 g を添加した。水ガラス添加後の pH は、10.9 であった。

続いて、酸性珪酸液（SiO₂ 濃度 4.6 質量％）35,839 g（WS/WLP₂=2.5 に相当）を、14 時間かけて、添加した。粒子成長させ、併せて一次粒子間のネック部をも成長させた。粒子連結型シリカ微粒子分散液（固形分濃度 5.2 質量％）を調製した。

得られた粒子連結型シリカ微粒子分散液は、前記測定方法によって、立体状分岐構造を有する粒子連結型シリカ微粒子を含むことを確認した。立体状

分岐構造（三次元分岐構造）を有する粒子連結型シリカ微粒子の個数割合は、14%であった。

得られた粒子連結型シリカ微粒子分散液の濃縮および各種測定は、実施例2-1と、同様に行った。

[0090] [実施例2-6]

シリカ微粒子分散液「カタロイドS1-50」（平均粒子径30nm（SEMによる画像解析法）、固形分濃度48質量%、日揮触媒化成（株）製）3,100gを、純水で固形分濃度15質量%に希釈した。

これに、pH調整剤として酢酸水溶液（濃度3.0質量%）1,060gを添加し（WB/WLP₁=0.021）、pHを4.6に調整した。

次に、このpHを調整したシリカ微粒子分散液を70℃で2時間保持し、粒子連結型シリカ微粒子分散液を得た。

得られた粒子連結型シリカ微粒子分散液は、SiO₂濃度13質量%であった。前記測定方法によって、立体状分岐構造を有する粒子連結型シリカ微粒子を含むことを確認した。立体状分岐構造（三次元分岐構造）を有する粒子連結型シリカ微粒子の個数割合は、15%であった。

得られた粒子連結型シリカ微粒子分散液の濃縮および各種測定は、実施例2-1と、同様に行った。

[0091] [比較例2-1]

<シリカ微粒子分散液（シリカ微粒子の平均粒子径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aとした。次に、超純水6,120gとアンモニア水溶液（濃度29質量%）444.9gとを混合し、混合液bとした。

続いて、超純水192.9gとエタノール444.9gとを混合して敷き水とし、敷き水を攪拌しながら75℃に調整した。そこに、混合液aおよび混合液bを、各々10時間で添加が終了するように、同時に添加した。

添加終了後、液温を75℃のまま3時間保持することにより熟成させ、シリカ微粒子分散液9,646.3gを得た。このシリカ微粒子分散液のSiO

₂固形分濃度を19質量％に調整し、動的光散乱法（大塚電子社製PAR-II I）により平均粒子径を測定した。平均粒子径60nmであった。

[0092] [比較例2-2]

ヒュームドシリカ（日本アエロジル社製、AEROSIL50）300gにイオン交換水3,986gを加え、φ0.25mmの高純度シリカビーズ（大研化学工業株式会社製、アシザワファインテック社製ビーズミルLMZ06）を用い、湿式解砕、粉碎をした。固形分濃度7質量％のシリカ微粒子分散液4,286gを得た。このシリカ微粒子分散液2,571gに超純水3387.7gとアンモニア29.7g（3質量％）を加えて混合した。SiO₂固形分濃度3質量％の分散液6000gを得た。

このシリカ微粒子分散液に含まれるシリカ微粒子の平均粒子径は32nm（SEMによる画像解析法）であり、前述の画像解析法により短径／長径比を算出すると、0.44であった。

[0093] [比較例2-3]

シリカ微粒子分散液「カタロイドSI-50」（平均粒子径30nm（SEMによる画像解析法）、固形分濃度48質量％、日揮触媒化成（株）製）3,100gを、純水で固形分濃度15質量％に希釈した。これに、pH調整剤として酢酸水溶液（濃度20.0質量％）1,060gを添加し（WB／WLP₁=0.142）、pHを4.4に調整した。

次に、このpHを調整したシリカ微粒子分散液を70℃で24時間保持したところ、係る保持中にシリカ微粒子の過剰で不定形な凝集が発生し、更に沈降する凝集体も発生し、本発明に係る粒子連結型シリカ微粒子分散液を得ることができなかった。

[0094] [比較例2-4]

シリカ微粒子分散液「カタロイドSI-45P」（平均粒子径50nm（SEMによる画像解析法）、固形分濃度41質量％、日揮触媒化成（株）製）976gを用いた。

[0095] 各種測定の結果を表3～表5に示す。表3には、連結粒子分散液における

シリカ微粒子の特徴と連結粒子分散液の $\Delta PCD/V$ を示す。表4には、連結粒子中の立体状連結粒子の割合を示す。表5には、立体状連結粒子の特徴を示す。なお、表4において、連結粒子個数 $[c]$ は、立体状連結粒子の個数 $[a]$ と平面状連結粒子の個数 $[b]$ との合計を表し、連結粒子体積 $[C]$ は、立体状連結粒子の体積 $[A]$ と平面状連結粒子の体積 $[B]$ との合計を表す。

表6および表7には、ネック部分深さの平均値 (L_m) の測定結果と、研磨速度および面精度の試験結果を示す。

[0096] [表3]

	実施例2-1	実施例2-2	実施例2-3	実施例2-4	実施例2-5	実施例2-6
平均粒子径 D_1 [nm]	153	127	184	310	160	127
Ca含量 [ppm]	6	6	3	4	6	6
Mg含量 [ppm]	8	8	3	7	8	8
Al含量 [ppm]	53	53	52	50	53	53
シラノール基密度 [個/ nm^2]	2.0	1.2	2.8	3.7	2.1	2.0
$\Delta PCD/V$	-31.7	-141.1	-153.4	-250.2	-45.1	-12.3

[0097] [表4]

	実施例2-1	実施例2-2	実施例2-3	実施例2-4	実施例2-5	実施例2-6
立体状連結粒子の割合 $[A]$ の割合(体積%)	85	64	56	56	85	80
平面状連結粒子の体積 $[B]$ の割合(体積%)	15	36	44	44	15	20
立体状連結粒子の個数 $[a]$ の割合(個数%)	14	25	14	7	14	15
平面状連結粒子の個数 $[b]$ の割合(個数%)	86	75	86	93	86	85
連結粒子個数 $[c]$ (100部)に対する単粒子個数 $[d]$ の比(部)	39	90	162	200	40	38
連結粒子体積 $[C]$ (100部)に対する単粒子体積 $[D]$ の比(部)	5	15	33	50	6	10

[0098]

[表5]

	実施例2-1	実施例2-2	実施例2-3	実施例2-4	実施例2-5	実施例2-6
分岐(a)	有	有	有	有	有	有
立体構造	有	有	有	有	有	有
長さ方向の平均最長径 DLa[nm]	156	258	337	819	167	131
太さ方向の平均直径 DTa[nm]	70	85	158	347	70	55
平均変動率(C. V.)[%]	29	20	19	18	29	29
平均連結個数[個]	10	8	5	4	11	11
シリカ一次微粒子の平均 粒子径[F] ₁ [nm]	44	60	129	187	46	30
ネック部深さLmの平均変動率 (C. V. (Lm)) [%]	25	23	20	18	17	30

[0099] [表6]

	実施例2-1	実施例2-2	実施例2-3	実施例2-4	実施例2-5	実施例2-6
Lm [nm]	4	17	23	31	4	6
研磨速度 [nm/min]	79	72	87	65	80	30
表面粗さRa [nm]	0.20	0.23	0.36	0.56	0.21	0.15

[0100] [表7]

	比較例2-1	比較例2-2	比較例2-3	比較例2-4
Lm [nm]	—	—	—	—
研磨速度 [nm/min]	40	93	—	43
表面粗さRa [nm]	0.28	0.81	—	0.30

[0101] 表3～表5に示す結果からも明らかなように、実施例2-1～2-6によれば、立体状分岐構造を有する本発明の粒子連結型シリカ微粒子分散液が得られたことが確認された。また、表6および表7に示す結果からも明らかなように、実施例2-1～2-6で得られた粒子連結型シリカ微粒子分散液によれば、研磨性等の優れた特性を有することが確認された。

請求の範囲

〔請求項1〕 下記工程（a）～下記工程（f）を備える、異形シリカ系微粒子分散液の製造方法。

工程（a）：珪酸アルカリ水溶液において、アルカリ金属に対するシリカのモル数の比が0.5以上10以下の範囲となるように調整し、必要に応じてアルカリを添加することで、 SiO_2 濃度を2質量%以上25質量%以下、かつ、イオン強度を0.4以上に調整して、種粒子前駆体分散液を得る工程

工程（b）：前記工程（a）で得られた種粒子前駆体分散液を、温度40℃以上100℃未満の範囲で加熱熟成する工程

工程（c）：前記工程（b）に続いて、加熱熟成した種粒子前駆体分散液に、酸性珪酸液を、種粒子前駆体分散液のシリカ量に対する酸性珪酸液のシリカ量のモル比（ $\frac{\text{〔酸性珪酸液のシリカ量〕}}{\text{〔種粒子前駆体分散液のシリカ量〕}}$ ）が0.5以上10以下の範囲となるように添加して、種粒子分散液を得る工程

工程（d）：前記工程（c）で得られた種粒子分散液を、必要に応じてアルカリを添加することで、 SiO_2 濃度を2質量%以上15質量%以下、かつ、イオン強度を0.25以上に調整する工程

工程（e）：前記工程（d）に続いて、 SiO_2 濃度およびイオン強度を調整した種粒子分散液を、温度40℃以上100℃未満の範囲で加熱熟成する工程

工程（f）：前記工程（e）に続いて、加熱熟成した種粒子分散液に、酸性珪酸液を、種粒子分散液のシリカ量に対する酸性珪酸液のシリカ量のモル比（ $\frac{\text{〔酸性珪酸液のシリカ量〕}}{\text{〔種粒子分散液のシリカ量〕}}$ ）が5以上20以下の範囲となるように添加して、異形シリカ系微粒子を含有する異形シリカ系微粒子分散液を得る工程

〔請求項2〕 前記工程（a）において、前記種粒子前駆体分散液を、必要に応じてアルカリを添加することで、 SiO_2 濃度を5質量%以上20質量

%以下、かつ、イオン強度を0.4以上に調整する、請求項1に記載の異形シリカ系微粒子分散液の製造方法。

[請求項3] 前記異形シリカ系微粒子の平均異形度が1.2以上10以下である、請求項1または請求項2に記載の異形シリカ系微粒子分散液の製造方法。

[請求項4] 前記工程(b)および前記工程(d)で用いるアルカリが、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムからなる群から選択される少なくとも1種のイオン強度調整剤である、請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の異形シリカ系微粒子分散液の製造方法。

[請求項5] 前記工程(a)～前記工程(f)のいずれでも、ハロゲン化アルカリを使用しない、請求項1から請求項4のいずれか一項に記載の異形シリカ系微粒子分散液の製造方法。

[請求項6] 下記[1]～[4]の条件を満たす異形シリカ系微粒子を含む、異形シリカ系微粒子分散液。

[1] 動的光散乱法による平均粒子径が10nm以上300nm以下である。

[2] 窒素吸着法により換算される平均粒子径が5nm以上200nm以下である。

[3] 走査型電子顕微鏡写真を解析して求めた平均異形度が1.2以上10以下である。[4] 走査型電子顕微鏡写真を解析して求めた粒子径分布において、粒子径の小さい側からの個数割合（[個数]／[全個数]）が0超1／10以下の範囲の粒子の平均異形度を[A]とし、粒子径の小さい側からの個数割合（[個数]／[全個数]）が9／10超10／10以下の範囲の粒子の平均異形度を[B]としたとき、[B]／[A]の値が1.2以上である。

[請求項7] 前記[4]の条件において、[A]の値が1.13以上である、請求項6に記載の異形シリカ系微粒子分散液。

[請求項8] 前記異形シリカ系微粒子が、下記[5]の条件を満たす、請求項6

または請求項7に記載の異形シリカ系微粒子分散液。

[5] 走査型電子顕微鏡写真を解析して粒子の異形度を求めたとき、全粒子に占める異形粒子率（〔異形度が1.2以上の粒子の個数〕／〔全粒子の個数〕×100%）が45%以上である。

[請求項9] 前記異形シリカ系微粒子が、下記[6]の条件を満たす、請求項6から請求項8のいずれか一項に記載の異形シリカ系微粒子分散液。

[6] 走査型電子顕微鏡写真を解析して、立体構造を備える粒子の個数をTとし、全粒子の個数をSとしたとき、立体構造率（ $T/S \times 100\%$ ）が10%以上である。

[請求項10] シリカ一次微粒子が連結した構造からなる粒子連結型シリカ微粒子を含む粒子連結型シリカ微粒子分散液であって、

前記シリカ一次微粒子が連結した構造からなる粒子連結型シリカ微粒子を含む粒子連結型シリカ微粒子分散液に含まれるシリカ微粒子は、下記[1]の要件を備え、かつ前記シリカ微粒子に包含される立体状分岐構造を有する粒子連結型シリカ微粒子が、下記[2]の要件を備えることを特徴とする粒子連結型シリカ微粒子分散液。

[1] 前記シリカ微粒子の動的光散乱法により測定した平均粒子径（ $D1$ ）が、50nm以上600nm以下の範囲にあること。

[2] 前記立体状分岐構造を有する粒子連結型シリカ微粒子が、鎖状で、かつ少なくとも1つの分岐（a）を有する構造と、この構造に対する立体構造を有すること。

[請求項11] 前記立体構造が、下記（1）および（2）の構造のうちの少なくとも1つであることを特徴とする請求項10記載の粒子連結型シリカ微粒子分散液。

（1）前記分岐（a）に対し、立体方向に伸長してなる分岐（b）

（2）前記分岐（a）に対し、立体方向に伸長してなる末端（c）

[請求項12] 前記立体状分岐構造を有する粒子連結型シリカ微粒子は、下記[3]および[4]の要件を備えることを特徴とする請求項10または1

1に記載の粒子連結型シリカ微粒子分散液。

$$[3] \ 50 \text{ nm} \leq DLa \leq 1,000 \text{ nm}$$

DLa：前記立体状分岐構造を有する粒子連結型シリカ微粒子の長さ方向における最長径(DL)の平均値

$$[4] \ 10 \text{ nm} \leq DTa \leq 800 \text{ nm}$$

DTa：前記立体状分岐構造を有する粒子連結型シリカ微粒子の太さ方向における直径(DT)の平均値

[請求項13] 前記立体状分岐構造を有する粒子連結型シリカ微粒子は、下記[5]の要件を備えることを特徴とする請求項10から12のいずれか一項に記載の粒子連結型シリカ微粒子分散液。

$$[5] \ 10\% \leq C.V. \leq 40\%$$

C.V.：前記立体状分岐構造を有する粒子連結型シリカ微粒子の太さ方向における直径(DT)の平均変動係数

[請求項14] 前記立体状分岐構造を有する粒子連結型シリカ微粒子は、前記シリカ一次微粒子の平均連結個数が、5個以上20個以下の範囲にあることを特徴とする請求項10から13のいずれか一項に記載の粒子連結型シリカ微粒子分散液。

[請求項15] 前記シリカ微粒子に含まれるCa、MgおよびAlの割合が、下記のとおりであることを特徴とする請求項10から14のいずれか一項に記載の粒子連結型シリカ微粒子分散液。

Ca：25ppm以下

Mg：25ppm以下

Al：150ppm以下

[請求項16] 前記立体状分岐構造を有する粒子連結型シリカ微粒子を5個数%以上50個数%以下含むことを特徴とする請求項10から15のいずれか一項に記載の粒子連結型シリカ微粒子分散液。

[請求項17] 前記粒子連結型シリカ微粒子分散液に含まれるシリカ微粒子のシラノール基密度が、0.1個/nm²以上5.0個/nm²以下の範囲

にあることを特徴とする請求項10から16のいずれか一項に記載の粒子連結型シリカ微粒子分散液。

- [請求項18] カチオンコロイド滴定を行った場合に、下記数式(F1)で表される流動電位変化量(ΔPCD)と、クニックにおけるカチオンコロイド滴定液の添加量(V)との比($\Delta PCD/V$)が -350 以上 -10 以下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10から17のいずれか一項に記載の粒子連結型シリカ微粒子分散液。

$$\Delta PCD/V = (I - C) / V \cdots (F1)$$

C : 前記クニックにおける流動電位 (mV)

I : 前記流動電位曲線の開始点における流動電位 (mV)

V : 前記クニックにおける前記カチオンコロイド滴定液の添加量 (mL)

- [請求項19] 請求項10から18のいずれ一項に記載の粒子連結型シリカ微粒子分散液を含むことを特徴とする砥粒分散液。

- [請求項20] 下記工程1を含むことを特徴とする請求項10に記載の粒子連結型シリカ微粒子分散液の製造方法。

工程1: SiO_2 濃度1.5質量%以上30質量%以下のシリカ微粒子分散液に、 pH 緩衝剤または pH 調整剤を、下記の割合(WB/WLP_1)の範囲内で添加し、続いて、 $40^\circ C$ 以上 $98^\circ C$ 以下に加熱し、1時間以上保持し、粒子連結型シリカ微粒子分散液を得る工程

$$0.01 \leq WB/WLP_1 \leq 0.1$$

(ここで、 WLP_1 は、シリカ微粒子分散液中のシリカ質量であり、 WB は、 pH 緩衝剤または pH 調整剤の質量である。)

- [請求項21] 前記工程1で pH 緩衝剤または pH 調整剤の全量添加後の pH が2.0以上6.0以下の範囲にあることを特徴とする請求項20に記載の粒子連結型シリカ微粒子分散液の製造方法。

- [請求項22] 前記工程1に続いて、下記工程2を含むことを特徴とする請求項20または21に記載の粒子連結型シリカ微粒子分散液の製造方法。

工程 2 : 前記工程 1 で得た粒子連結型シリカ微粒子分散液に対し、下記 (i) および (i i) の処理のうちの少なくとも 1 つにより、 pH 10.0 以上に pH 調整処理し、続いて酸性珪酸液を、下記の割合 (WS/WLP_2) となるように連続的または断続的に添加し、粒子成長させる処理を施す工程

$$0.01 \leq \text{WS}/\text{WLP}_2 \leq 10$$

(ここで、 WLP_2 は、粒子連結型シリカ微粒子分散液中のシリカ質量であり、 WS は、酸性珪酸液中のシリカ質量である。)

(i) 陰イオン交換処理

(i i) アルカリ添加

[請求項 23]

前記工程 2 に続いて、下記工程 3 を含むことを特徴とする請求項 2 に記載の粒子連結型シリカ微粒子分散液の製造方法。

工程 3 : 前記工程 2 を施している粒子連結型シリカ微粒子分散液に対し、下記 (i) および (i i) の処理のうちの少なくとも 1 つにより、 pH 10.0 以上に pH 調整処理し、続いて、酸性珪酸液を下記の割合 (WS/WLP_2) となるように連続的または断続的に添加し、粒子成長させる処理を施す工程を含むことを特徴とする粒子連結型シリカ微粒子分散液の製造方法。

$$0.5 \leq \text{WS}/\text{WLP}_2 \leq 10$$

(ここで、 WLP_2 は、粒子連結型シリカ微粒子分散液中のシリカ質量であり、 WS は、酸性珪酸液中のシリカ質量である。)

(i) 陰イオン交換処理 (i i) アルカリ添加