明　細　書

発明の名称 ：

ナノバブル含有無機酸化物微粒子およびそれを含む研磨剤

技術分野

[0001] 本発明は、ナノバブル含有無機酸化物微粒子およびそれを含む研磨剤に関する。

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１次研磨処理を行った後、精密な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行われている。

このような仕上げ研磨としての２次研磨に用いる研磨剤として、従来、例えば次のような方法等が提案されている。

[0003] 特許文献１には、シリカ微粒子が分散媒に分散してなるシリカゾルであって、該シリカ微粒子の粒子径分布における最頻値粒子径が５～１００ｎｍの範囲にあり、更に１）最頻値粒子径を超えるシリカ微粒子の割合が、全シリカ微粒子に対して０．１～３０体積％の範囲であり、２）最頻値粒子径以下の粒子径分布における粒子径変動係数が、８～７０％の範囲であるという条件を満たすことを特徴とする研磨用シリカゾルが提案されている。そして、このような研磨用シリカゾルによれば、研磨用途に適用して、線状痕やスクラッチ等の発生が抑制され、優れた研磨速度を持続して示すと記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１３－１７７６１７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一般にシリカ微粒子等の無機酸化物微粒子が分散媒に分散してなる無機酸化物微粒子分散液は、特に支障が無い限り、固形分濃度が高いものの方が運搬の作業や各種工程での取扱いに適している。また、該無機酸化物微粒子分散液を研磨用途に適用した場合、研磨処理は、開放系で行われることが多く、研磨液調製時には、周りの環境変化（温度、湿度等）やタンク内の撹拌による研磨液の液面変動、飛散液等により、乾燥物や一部濃縮によるミクロゲル等の異物が発生することが多いために、一般的には、必要とする工程若しくは最終工程で精密ろ過が行われている。また、研磨に時間を要する研磨基板（例えば、タンタル酸リチウム、タンタル酸ニオブ、サファイア等）については、必要に応じて研磨液を再度循環して使用されることが行われ、周りの環境変化や研磨液の消費に伴う循環タンクの液面変化、循環液の戻りラインからの研磨液の落下に伴う液面変動等により、循環タンク壁面でのスケール生成や研磨液の濃縮によるミクロゲルの発生、凝集物の生成等をもたらすことが多い。この様な異物は、精密ろ過により、硬くて大きな異物は、ある程度除去出来るが、特に柔軟で細かいミクロゲルを完全に除去することは、困難とされている。このようなミクロゲル異物を含む無機酸化物微粒子分散液による研磨処理は、被研磨面でのスクラッチ（線状痕）の発生や研磨作業の作業性低下を招くことが知られている。

なお、無機酸化物微粒子分散液の濃縮により、被研磨面でのスクラッチ（線状痕）の発生や研磨作業の作業性低下を招く原因は、例えば、シリカ微粒子分散液の場合、シリカ微粒子分散液に含まれるミクロゲル（低分子シリカの凝集体等）が、濃縮により、ミクロゲルどうしで更に凝集すること、あるいはミクロゲルとシリカ微粒子との凝集が生じることにより、スクラッチ発生や作業性低下の原因となり得る大きさの凝集物が生成することが影響するものと考えられている。

なお、このような現象はシリカゾルに限定されず、セリアゾル、アルミナ

ゾル、チタニアゾルなど通常研磨に用いられる研磨剤およびこれら複合微粒子についても同様に発生する。

また、シリカ微粒子分散液に限らず、無機酸化物微粒子分散液は、その調製工程及び研磨工程においても、周りの環境変化（温度、湿度等）やタンク内の撹拌による研磨液の液面変動、飛散液等により、非沈降性の微粒子あるいはミクロゲルが生成することが多い。無機酸化物微粒子分散液を研磨用途に適用する場合、前記非沈降性の微粒子あるいはミクロゲルは、更に凝集して粗大粒子となり、無機酸化物微粒子分散液を研磨用途に使用する前に行う濾過処理において、濾過性の低下を招き易いことが知られていた。

[0006] 本発明は上記のような課題を解決するために鋭意検討し、セリアゾル、焼成セリア、シリカセリア複合ゾル、セリアアルミナ複合ゾル、セリアチタニア複合ゾル等のＣｅを含む微粒子を含む無機酸化物微粒子分散液へ、ナノバブルを特定条件にて加え、ナノバブルがその機能が発揮できる特定条件で混合することで、上記の課題を解決することできるナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液あるいはそれを含む研磨剤が得られることを見出した。

すなわち、本発明は、研磨剤として用いる工程において濃縮安定性に優れるナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液およびそれを含む研磨剤を提供することを目的とする。

本発明は、ナノバブルの破裂効果により、セリア微粒子分散液、焼成セリア粉末含有分散液、シリカセリア複合微粒子分散液、セリアアルミナ複合微粒子分散液、セリアチタニア複合微粒子分散液などのＣｅを含む微粒子を含む無機酸化物微粒子分散液中に存在するミクロゲルを解砕・分散することにより、ミクロゲルを減少させ、延いては粗大粒子の発生を抑止することにより、濃縮安定性と濾過性向上を達成したものである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は上記課題を解決するため鋭意検討し、本発明を完成させた。

本発明は以下の（１）～（８）である。

（１）平均粒子径が１～５００ｎｍであり、Ｃｅを含む微粒子を含む無機酸

化物微粒子と、

平均気泡径が５０～５００ｎｍであり、N_2およびH_2からなる群から選ばれる少なくとも１つである非酸化性ガスであるナノバブルと、を含むナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液。

（２）10^5個／ｍＬ以上のナノバブルを含む、上記（１）に記載のナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液。

（３）固形分濃度を０．００５質量％、ｐＨを４．５に調整とした場合の流動電位をＶ２［ｍＶ］とし、

前記ナノバブルを除去し、固形分濃度を０．００５質量％、ｐＨを４．５に調整とした場合の流動電位をＶ１［ｍＶ］としたときに、流動電位差ΔＶ＝Ｖ１－Ｖ２が１０ｍＶ以上である、上記（１）または（２）に記載のナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液。

（４）前記無機酸化物微粒子が、シリカセリア複合微粒子であることを特徴とする上記（１）～（３）の何れかに記載のナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液。

（５）前記シリカセリア複合粒子におけるセリア含有率が１０質量％以上であることを特徴とする、上記（１）～（４）の何れかに記載のナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液。

（６）前記ナノバブルの平均気泡径（ｒ）と平均気泡個数（Ｎ）とから前記ナノバブルを球と仮定して求められる合計の表面積（$4\pi r^2N$）に対して、一価陰イオンの含有量が８．８×10^{-6}モル／m^2未満であることを特徴とする上記（１）～（５）の何れかのナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液。

（７）前記ナノバブルの平均気泡径（ｒ）と平均気泡個数（Ｎ）とから前記ナノバブルを球と仮定して求められる合計の表面積（$4\pi r^2N$）に対して、二価陰イオンの含有量が４．４×10^{-6}モル／m^2未満であることを特徴とする上記（１）～（６）の何れかのナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液。

（８）上記（１）～（７）の何れかに記載のナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液を含む研磨剤。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、研磨剤として用いる工程において、濃縮等による固形分の上昇が生じても、濃縮安定性と濾過性に優れ、作業性低下が抑制されるナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液およびそれを含む研磨剤を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施例と比較例における濃縮安定性を示すグラフである。

[図2]実施例と比較例における濃縮安定性を示す別のグラフである。

[図3]実施例と比較例における濃縮安定性を示すさらに別のグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明について説明する。

本発明は、平均粒子径が１～５００ｎｍであり、Ｃｅを含む微粒子を含む無機酸化物微粒子と、平均気泡径が５０～５００ｎｍであり、N_2およびH_2からなる群から選ばれる少なくとも１つである非酸化性ガスであるナノバブルと、を含むナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液である。

このようなナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液を、以下では「本発明の分散液」ともいう。

[0011] 本発明の分散液では、初めに、無機酸化物微粒子と、ナノバブルとを用意する。

[0012] 無機酸化物微粒子は、平均粒子径が１～５００ｎｍのものであり、通常は溶媒に分散している。

なお、本発明の分散液において無機酸化物微粒子の平均粒子径は、後述する実施例において詳細に説明する透過型電子顕微鏡を用いた画像解析法による測定結果から算定された値を意味する。

[0013] ここで無機酸化物微粒子はセリア微粒子を主成分とするものであってよく、あるいは、Ｃｅを必須成分とし、例えばＳｉ、Ａｌ、Ｂ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ｍｏ、Ｚｒ、Ｇａ、Ｂｅ、Ｓｒ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｓｎ、Ｆｅ、Ｚｎ、Ｍｎ、Ｃ、ＨおよびＴｉからなる群から選ばれる少なくとも１つの元素を含

む複合酸化物を主成分とするものであることが好ましい。

無機酸化物微粒子はセリア微粒子と前記複合酸化物との両方を主成分として含んでいてもよく、また、これらの少なくとも一方から実質的になるものであることが好ましい。なお、該無機酸化物微粒子は、無機複合酸化物微粒子を含む概念である。

[0014] ここで、「主成分」とは含有率が５０質量％以上である（すなわち、無機酸化物微粒子が含む、Ｓｉ、Ａｌ、Ｂ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ｍｏ、Ｚｒ、Ｇａ、Ｂｅ、Ｓｒ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｓｎ、Ｆｅ、Ｚｎ、Ｍｎ、Ｃ、ＨおよびＴｉの酸化物の合計含有率が５０質量％以上である）ことが好ましく、６０質量％以上であることがより好ましく、８０質量％以上であることがより好ましく、９０質量％以上であることがより好ましく、９５質量％以上であることがさらに好ましい。また、「実質的に」とは、原料や製造工程から混入する不純物は含まれ得ることを意味する。以下において「主成分」および「実質的に」の文言は、特に説明がない限り、このような意味で用いることとする。

[0015] 無機酸化物微粒子はＣｅを含む。例えば無機酸化物微粒子がセリア微粒子を（好ましくは主成分として）含む場合、酸素欠陥が減じやすいので、これを回避するために、ナノバブルとしてN_2あるいはH_2の非酸化性ガスを用いることがより好ましい。

[0016] ＜セリアと非酸化性ガスについて＞

Ｃｅを含む無機酸化物微粒子は、セリア微粒子またはシリカセリア複合微粒子であることが望ましい。セリア微粒子またはシリカセリア複合微粒子は、シリカに対して特異的な研磨効果を有することが知られており、高い研磨速度を示す。その研磨機構は、４価のセリア粒子表面のCe^{3+}がシリカと特異的に反応することが通説になっている。しかしCe^{3+}は無機酸化物微粒子分散液に含まれる酸化性のガス等により酸素欠陥が減じやすい。これを回避するために、ナノバブルとしてN_2あるいはH_2の非酸化性ガスを用いることがより好ましい。

[0017] ＜シリカセリア複合微粒子について＞

Ｃｅを含む無機酸化物微粒子は、シリカセリア複合微粒子であることが望ましい。Ｓｉは酸化セリウムに対して侵入型固溶体を形成し易く、侵入型固溶体を形成した結果、酸化セリウムの結晶構造に歪みが生じ、酸素欠損を生じることでCe^{3+}の生成を助長するからである。

[0018] また、無機酸化物微粒子がヘテロ元素の存在により、侵入型固溶体を形成し酸素欠損が増加している場合にも、ナノバブルとして非酸化性ガスを用いることが好ましい。この様な例としては、無機酸化物微粒子がＣｅを含み、更にＳｉ、Ｃ、Ｎ、Ｌａ、Ｚｒ、Ａｌなどのヘテロ元素を含む場合を挙げることができる。

[0019] ＜組成＞

無機酸化物微粒子がシリカセリア複合微粒子の場合は、このシリカセリア複合微粒子中のセリアの含有割合（質量%）、すなわち、セリア／（シリカ＋セリア）×１００は１０質量%以上が好ましく、２０質量%以上であることがより好ましく、３０質量%以上であることが最も好ましい。セリア質量%が１０質量%を下回った場合は、セリアの含有量が低すぎるため、シリカに対して十分な研磨効果を示さない可能性があるからである。

[0020] 無機酸化物微粒子の平均粒子径は５００ｎｍ以下であり、３００ｎｍ以下であることが好ましく、２００ｎｍ以下であることがより好ましく、１００ｎｍ以下であることがより好ましい。また、平均粒子径は１ｎｍ以上であり、５ｎｍ以上であることが好ましい。

[0021] ＜流動電位について＞

ナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液を、蒸留水および硝酸溶液で希釈し、固形分濃度０．００５質量%、ｐＨ４．５としたとき、そのナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液の流動電位は負の値をとることが望ましい。流動電位が負の値を取った場合、ナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液の分散安定性が向上するからである。

[0022] ＜デルタ流動電位について＞

本発明の分散液からナノバブルを除去し、Ｃｅを含む無機酸化物微粒子を含む分散液を得た後、蒸留水および硝酸溶液で希釈し、固形分濃度を０．００５質量％、ｐＨを４．５に調整した分散液の流動電位をＶ１とし、Ｃｅを含む無機酸化物微粒子およびナノバブルを含む分散液（すなわち、本発明の分散液）を同様にして、固形分濃度を０．００５質量％、ｐＨを４．５に調整した分散液の流動電位をＶ２とした際の電位差ΔＶ（ΔＶ＝Ｖ１－Ｖ２）が１０ｍＶ以上であることが望ましい。

ここで、流動電位差ΔＶが１０ｍＶ以上であることは、微粒子分散液の流動電位が負に増大していることを意味している。通常、ナノバブルは負の電位を有することで安定性を保っているが、特に低ｐＨ領域においては、酸化セリウムなどの正の流動電位を有する無機酸化物微粒子と、ナノバブル分散液とを混合すると、ナノバブルの一部が無機酸化物微粒子表面に吸着され、その表面はナノバブルで覆われるため、負の流動電位が増大すると推定している。無機酸化物微粒子が負の電位を有したものであってもその電位が小さい場合には、ΔＶは増大するが、ナノバブルの一部が物理吸着などによって無機酸化物微粒子表面を被覆し、負の電位が増大すると推定している。

ナノバブルの一部がＣｅを含む無機酸化物微粒子表面を覆うと、無機酸化物微粒子の分散安定性を向上させるため望ましい。またナノバブルが非酸化性のガスであるため、Ce^{3+}の酸化を抑制する効果もあると考えられる。

[0023] このような無機酸化物微粒子が分散し得る溶媒は特に限定されないが、水（イオン交換水、純水を含む）であることが好ましい。

[0024] ナノバブルは、気泡径が５００ｎｍ以下である微細気泡である。この気泡径は４００ｎｍ以下であることが好ましく、３５０ｎｍ以下であることがさらに好ましい。また、この気泡径は５０ｎｍ以上であり、７０ｎｍ以上であることがより好ましい。

[0025] ナノバブルの平均気泡径及び気泡個数は、液中の気泡のブラウン運動移動速度をナノ粒子トラッキング解析法によって測定して求める。

[0026] 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ミ

クロゲルを解砕する効果が発揮できるものであり、N_2およびH_2からなる群から選ばれる少なくとも１つである。ここで、ナノバブルは、N_2およびH_2からなる群から選ばれる少なくとも１つから実質的になればよく、その他のガス、例えばO_2を、原料や製造工程から混入する不純物と考えられる程度の量において含むことは許容される。

[0027] 本発明の分散液は、１．０×１０^{5}個／ｍＬ以上のナノバブルを含むことが好ましく、１．１×１０^{5}個／ｍＬ以上のナノバブルを含むことがより好ましく、１．０×１０^{8}個／ｍＬ以上のナノバブルを含むことがより好ましく、１．１×１０^{8}個／ｍＬ以上のナノバブルを含むことがさらに好ましい。このナノバブルの個数は、１０００×１０^{8}個／ｍＬ以下であることが好ましく、５００×１０^{8}個／ｍＬ以下であることがより好ましく、１００×１０^{8}個／ｍＬ以下であることがさらに好ましい。

[0028] マイクロバブルの発生方法は、特に制限されず、従来公知の方法を用いることができる。例えば、旋回流式、スタティックミキサー式、エジェクター式、ベンチュリー式、加圧溶解式、細孔式、回転式、超音波式、蒸気凝縮式、電気分解式などが挙げられる。

[0029] 本発明の分散液は、上記のような無機酸化物微粒子を含む分散液（「無機酸化物微粒子分散液」ともいう）と、ナノバブルを含む水溶液とを混合することで得ることができる。また、無機酸化物微粒子分散液の内部でナノバブルを発生させることでも得ることができる。

無機酸化物微粒子分散液の内部でナノバブルを発生させる方法は特に限定されず、前述の従来公知の方法を利用することができる。

[0030] 無機酸化物微粒子分散液と、ナノバブル水溶液とを含む溶液を得ながら、または、得た後、無機酸化物微粒子分散液とナノバブル水溶液とを含む溶液を、例えば５～８０℃に保持しつつ、（好ましくは０．５時間以上）混合すると、研磨剤として用いる工程において濃縮安定性に優れるナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液を得ることができる。

[0031] 無機酸化物微粒子分散液とナノバブル水溶液とを含む溶液を保持する温度

は５～８０℃であることが好ましく、５０℃以下であることがより好ましく、３０℃以下であることがさらに好ましい。

また、無機酸化物粒子分散液とナノバブル水溶液とを含む溶液が共存するとナノバブルが負に帯電していることから、無機粒子の表面と相互作用して負電荷が大きくなる。

また、負の電荷を有するナノバブル表面に相互作用をし、ナノバブルがガス成分の溶解により、小さくなると共に圧力は、高くなり、溶解速度は加速される。しかし、陰イオンに比べて、陽イオンが多く存在しているとナノバブルが小さくなるにつれて、表面の陽イオン密度が上昇し、陽イオンからなる障壁が形成されて、ガス成分の溶解速度は、低下して、ナノバブルのガスの溶解速度が低下し消滅が遅くなり、結果として、濃縮安定性が継続されると考えている。

逆に、陰イオンが多くなるとナノバブル表面の陽イオンと反応し、ナノバブルの寿命は短くなり、濃縮安定性が悪くなる。

最適な陰イオン量は、陽イオン量とも関連する。

必要な一価の陰イオン量は、ナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液（本発明の分散液）に含まれる平均気泡径（ｒ）と平均気泡個数（Ｎ）とから前記ナノバブルを球と仮定して求められる合計の表面積（$4\pi r^2N$）に対して一価陰イオンの含有量が８．８×１０$^{-6}$モル／ｍ^{2}未満であることが望ましい。

また、必要な二価の陰イオン量は、ナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液（本発明の分散液）に含まれる平均気泡径（ｒ）と平均気泡個数（Ｎ）とから前記ナノバブルを球と仮定して求められる合計の表面積に対して二価陰イオンの含有量が４．４×１０$^{-6}$モル／ｍ^{2}未満であることが望ましい。

[0032] 無機酸化物微粒子分散液にナノバブル水溶液を添加し、混合する。混合手段は格別に限定されるものではなく、撹拌による混合などが好ましい。混合する時間に格別の制限はないが、例えば、０．５時間以上混合することが好ましい。

[0033] このようにして得られたナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液は、半導

体基板、配線基板などの半導体デバイスなどを製造する過程の１つである仕上げ研磨（２次研磨）に用いる研磨剤として好ましく用いることができる。

ナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液をそのまま研磨剤として用いることもできるが、添加剤として、例えば、従来公知の研磨促進剤、界面活性剤、複素環化合物、ｐＨ調整剤およびｐＨ緩衝剤からなる群より選ばれる１種以上を含んでいてもよい。なお、ナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液から研磨用スラリーを調製する際などに、ナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液を希釈する必要がある場合は、ナノバブルを含有する水を添加して希釈することが望ましい。

[0034] また、研磨剤を用いて半導体デバイス等を研磨する場合、ミクロゲルが少ないと研磨剤の濾過を短時間に完了することができれば生産効率の向上につながるので好ましい。本発明のナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液を研磨剤として用いる場合、濾過速度が非常に早いばかりでなく、濃縮安定性に優れる。

このように濾過速度が早く、濃縮安定性が良くなる理由は、ナノバブルが消滅する際に発生する衝撃波でミクロゲルが分散されるためと、本発明者は推測している。ミクロゲルが分散されることで消滅すれば、粗大粒子がより減少することになるため、被研磨面の面精度の向上（スクラッチ等の減少）に繋がると考えられる。さらに、研磨速度の向上も認められる。

[0035] 本発明は、上記のような本発明の分散液を含む研磨剤である。

[0036] 本願発明のナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液は、該分散液中にナノバブルが存在することにより、該分散液中におけるカビ類、菌類および藻類等の発芽、発生および幼生および幼形の成長を抑制・死滅することができる。これらの数ミクロン以下の生物はナノ生物とも言われるべきもので、通常の濾過等の機械的な除去が困難であり、空気中から飛来することも容易である。このため、薬剤でこれらを死滅させることが行われているが、それ自体が有機物であり残留して汚染源になることも避けられない。

これに対して、一般に液中に存在する数ミクロンのナノバブルは、液中で

生育し繁殖したカビ類、菌類および藻類等に対して殺黴、殺菌または殺藻の効果があることが知られているが、これらの微生物が繁殖した後に数ミクロンのナノバブルを液中に添加した場合、繁殖を止めることはできるものの、微生物の残骸が大量に残存し、これらの死骸を濾別してもフィルター表面に残留した死骸の上に繁殖する。また、数ミクロンのナノバブルは寿命が数日以内なので、持続性がなく濾過後のものに対しては、フィルターをすり抜けた胞子等や空気飛来したナノ生物には効果が薄い。従って、例えば、半導体の研磨用途等では、ナノ生物の死滅のために添加した薬剤あるいは異物として残存した微生物の残骸が半導体の性能に影響を与えるおそれがあった。

他方、該分散液中にカビ類、菌類または藻類の生育が充分に進行する前に数ミクロン以下のナノバブルを無機微粒子分散液に加えた場合、ナノバブルが数か月以上存在するので、これら微生物の生育前の胞子ないし幼生および幼形の段階で破壊することができる。そのため、それらがフィルター面で繁殖しないので胞子、幼生および幼形等がフィルター等をすり抜けることがないばかりか、空気中から飛来して混入してもその成長が抑制され、カビ類、菌類および藻類の大量発生を抑制することが可能で、前記薬剤由来の有機物および生体由来の有機異物の残存による影響を低減させることができる。このため、例えば、本願発明のナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液を半導体の精密回路の研磨用途に適用した場合、不良発生を抑制することができる。このため、本願発明のナノバブル含有無機酸化物微粒子の製造方法においては、Ｃｅを含む微粒子を含む無機酸化物微粒子分散液として、カビ類、菌類および藻類が胞子または幼生および幼形段階またはそれ以前の段階のものを含む該分散液を原料として使用することが好ましい。

なお、数ミクロン以下のナノバブルによる胞子ないし幼生等の破壊機構については、経時で自己加圧効果により気泡が縮小し崩壊する現象（ホットスポット現象）が生じて、水分子を破壊し、それにより発生するフリーラジカルが胞子ないし幼生および幼形等を構成する外表面の分子結合を破壊することによりそれらの生理活動が阻害されるものとみられている。

ここで、用いた「幼生」および「幼形」は厳密な用語として用いたものではなく、前者が動物性、後者が植物性の生物における増殖機能を発揮できる成長の前段階の生理活動を行っている生物の総称として用いた。

Ｃｅのシリカに対する特異的な研磨効果は、学会等研究者の間では４価セリア粒子の表面のCe^{3+}がシリカと特異的に反応することが通説になっている。このことが、正しいとすれば、セリア系砥粒の分散媒中に酸化性のものが含まれないことが好ましい。つまり、本願発明はセリアの酸化を抑制し、かつナノサイズの大きさの生物の生理活性を抑制することで、砥粒分散液および研磨スラリー中の基盤残留性の有機物を抑制することで半導体等の基盤の汚染を防止することができる。

実施例

[0037] 実施例及び比較例で用いた分析方法又は測定方法について以下に記す。

[0038] [無機酸化物微粒子の平均粒子径]

無機酸化物微粒子の平均粒子径は、画像解析法により測定した。具体的には、透過型電子顕微鏡（株式会社日立製作所製、Ｈ－８００）により、試料の無機酸化物微粒子分散液を倍率２５万倍で写真撮影して得られる写真投影図において、無機酸化物微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微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。そして、短径（ＤＳ）と長径（ＤＬ）との単純平均値を、その微粒子の粒子径とする。このようにして任意の５００個の微粒子について粒子径を求め、それらの平均値を無機酸化物微粒子の平均粒子径とした。

[0039] [ナノバブルの平均気泡径とナノバブル気泡個数]

ナノバブル水溶液におけるナノバブルの平均気泡径とナノバブルの気泡個数は、液中の気泡のブラウン運動移動速度をナノ粒子４トラッキング解析法を用いて測定した。具体的には、測定試料（ナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液）約２０ｍＬを吸引させながら測定機器（Ｍａｌｖｅｒｎ社製「ナ

ノサイト　ＮＳ３００」）に注入し、ナノ粒子トラッキング解析法にてナノバブルの平均気泡径とナノバブルの気泡個数を測定した。

[0040] [濃縮安定性の測定方法]

実施例又は比較例で得られた無機酸化物微粒子分散液を１Ｌのナスフラスコに入れ、ロータリーエバポレーターに設置し、バス温度６０℃に設定した後、真空度－７４０ｍｍＨｇにて濃縮を行った。ナスフラスコ内壁面にゲル状物が見られた時点で濃縮を止め無機酸化物ゾルを回収し、固形分濃度を測定した。

このような操作を、実施例又は比較例にて無機酸化物微粒子分散液を得た直後に行って得られた固形分濃度の値を、初期濃縮安定性を示す指標とした。また、このような操作を、実施例又は比較例にて無機酸化物微粒子分散液を得た後、３０日経過後に行って得られた固形分濃度の値を、３０日経過後の濃縮安定性を示す指標とした。

[0041] [粗大粒子の個数測定方法]

測定試料を、ろ過助剤を含むフィルターでろ過処理する前（又は後）のコロイダルシリカスラリーを６ｍＬのシリンジで下記測定機器に注入し、粗大粒子量を測定した。

測定機器と測定条件は次のとおり。

測定機器：ＰＳＳ社製「アキュサイザー７８０ＡＰＳ」

インジェクション・ループ・ボリューム（Injection Loop Volume）：１ｍＬ

フローレート（Flow Rate）：６０ｍＬ／分

データ・コレクション・タイム（Data Collection Time）：６０ ｓｅｃ

チャンネル数（Number Channels）：１２８

[0042] [流動電位差（ΔＶ）の測定方法]

実施例又は比較例で得られた無機酸化物微粒子分散液中の無機酸化物微粒子濃度を０．００５質量％としたものを２００ｇ（固形分質量０．０１ｇ）用意し、これを撹拌しながら、０．５％硝酸溶液にてｐＨ４．５に調整後、京都電子工業社製流動電位計（ＡＴ－６１０）にて、電位を測定した。この

値をＶ２とした。

原料の無機酸化物微粒子分散液を蒸留水にて、無機酸化物微粒子濃度を０．００５質量％としたものを２００ｇ（固形分質量０．０１ｇ）用意し、これを撹拌しながら、０．５％硝酸溶液にてｐＨ４．５に調整後、同様に流動電位計にて、電位を測定した。この値をＶ１とした。

このように求められたＶ１とＶ２の流動電位差の値をΔＶ（ΔＶ＝Ｖ１－Ｖ２）とした。

[0043] ［不純物の定量］

無機酸化物微粒子分散液又はナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液中の分散液に含まれる塩素イオン、硝酸イオン、硫酸イオンの濃度は、いずれもイオンクロマト法で測定した。

[0044] ［ナノバブル含有無機粒子酸化物微粒子分散液中のナノバブルの定量］

ナノバブル含有無機粒子酸化物微粒子分散液を限外濾過膜（旭化成製ＳＩＰ－１０１３分画分子量６０００）でろ過して無機酸化物微粒子を取り除き、濾液中の気泡のブラウン運動移動速度をナノ粒子４トラッキング解析法を用いて測定することで、ナノバブルの平均気泡径及び気泡個数を求めた。具体的には、測定試料（ナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液）約２０ｍＬを吸引させながら測定機器（Ｍａｌｖｅｒｎ社製「ナノサイト　ＮＳ３００」）に注入し、ナノ粒子トラッキング解析法にて測定した。

[0045] ［３０日後のナノバブル残存割合］

ナノバブル水溶液におけるナノバブルの平均気泡径とナノバブルの気泡個数を前記方法で測定し、得られたナノバブルの気泡個数を「原料ナノバブル水溶液中のナノバブル個数」とした。次に、所定量の該ナノバブル水溶液と所定量の無機酸化物微粒子分散液を混合しナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液を調製を得た。このナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液からなる測定試料２Ｌを２５℃で３０日保存した後、そこから約２０ｍＬを吸引させながら、前記と同様に無機酸化物微粒子を除去した後、ナノバブルの平均粒子径とナノバブルの気泡個数を求め、この気泡個数を「３０日後のナノバブ

ル個数」とした。

そして、［３０日後のナノバブル個数］／［原料ナノバブル水溶液中のナノバブル個数］×１００を「３０日後のナノバブル残存割合」とした。

[0046] ＜参考例１＞

平均粒子径３ｎｍのシリカ微粒子が水に分散してなるシリカ微粒子分散液（固形分濃度５質量％）の５００ｇを用意し、温度を２０℃に保持し、ここへ平均気泡径が２００ｎｍの１．１×10^8個／ｍｌのN_2含有のナノバブル水溶液５００ｇを添加した。そして、同温度を保持しつつ１Ｈｒ撹拌し、ナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液を得た。得られたナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液を、前記濃縮安定性の測定方法に従って濃縮し、濃縮安定性を評価した。処理条件等および各測定結果を第１表に示す。

また、得られたナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液を、濾過フィルター（フィルター径：０．５μｍ）に濾過圧１ｍＰａで濾過させたときの濾過速度は３５ｇ／分であった。フィルターを通過したナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液についてＰＳＳ社製アキュサイザー７８０ＡＰＳを用いて、粒子径０．５１μｍ以上の粗大粒子の個数を測定したところ、２０万個／ｍｌであった。

[0047] ＜参考例２＞

平均粒子径８０ｎｍのシリカ微粒子が水に分散してなるシリカ微粒子分散液（固形分濃度４０質量％）の５００ｇを用意し、温度を２０℃に保持し、ここへ平均気泡径が１８０ｎｍの１．１×10^8個／ｍｌのN_2含有のナノバブル水溶液５００ｇを添加した。そして、同温度を保持しつつ２Ｈｒ撹拌した後、得られた無機酸化物微粒子分散液を、前記濃縮安定性の測定方法に従って濃縮し、濃縮安定性を評価した。処理条件等および各測定結果を第１表に示す。

[0048] ＜参考例３＞

平均粒子径１２ｎｍのシリカ微粒子が水に分散してなるシリカ微粒子分散液（固形分濃度３０質量％）の５００ｇを用意し、温度を２０℃に保持し、

ここへ平均気泡径が１５０ｎｍの２．２×１０^{8}個／ｍｌのN_2含有のナノバブル水溶液５００ｇを添加した。そして、同温度を保持しつつ２Ｈｒ撹拌した後、得られた無機酸化物微粒子分散液を、前記濃縮安定性の測定方法に従って濃縮し、濃縮安定性を評価した。処理条件等および各測定結果を第１表に示す。

[0049] ＜参考例４＞

平均粒子径５ｎｍのシリカ微粒子が水に分散してなるシリカ微粒子分散液（固形分濃度２０質量％）の５００ｇを用意し、温度を２０℃に保持し、ここへ平均気泡径が２９３ｎｍの２．０×１０^{8}個／ｍｌのN_2含有のナノバブル水溶液５００ｇを添加した。そして、同温度を保持しつつ２Ｈｒ撹拌した後、得られた溶液について、参考例１と同様に前記濃縮安定性の測定方法に従って濃縮した。処理条件等および結果を第１表に示す。

[0050] ＜参考例５＞

平均粒子径２５０ｎｍのシリカ微粒子が水に分散してなるシリカ微粒子分散液（固形分濃度４８質量％）の５００ｇを用意し、温度を５℃に保持し、ここへ平均気泡径が８０ｎｍの５．０×１０^{8}個／ｍｌのN_2含有のナノバブル水溶液５００ｇを添加した。そして、同温度を保持しつつ１．５Ｈｒ撹拌した後、得られた溶液について、参考例１と同様に前記濃縮安定性の測定方法に従って濃縮した。処理条件等および結果を第１表に示す。

[0051] ＜比較例１＞

平均粒子径が２０ｎｍのシリカ微粒子が水に分散してなるシリカ微粒子分散液（固形分濃度：５質量％）のｐＨを９に維持し、温度を８０℃に保ちながら、硝酸セリウム水溶液（セリア換算濃度：５質量％）を５時間かけて添加した。なお、シリカ微粒子分散液と硝酸セリウム水溶液は、SiO_2／CeO_2質量比＝５０／５０となるように投入し、シリカセリア複合酸化物微粒子分散液（SiO_2／CeO_2質量比＝５０／５０）を調製した。

その後、限外膜にて水洗後、濃縮した。このようなSiO_2・CeO_2からなる無機酸化物微粒子分散液（固形分濃度：２０質量％、平均粒子径２５ｎｍ

）を５００ｇ用意した。そして、この水溶液内に、平均気泡径が３００ｎｍの１．０×１０^{8}個／ｍｌのO_2含有のナノバブルを発生させた。ナノバブルを発生させた後の溶液は１０００ｇとなった。

そして、溶液の温度を２０℃に保持しつつ２４Ｈｒ撹拌した後、得られた溶液について、参考例１と同様に前記濃縮安定性の測定方法に従って濃縮した。処理条件等および結果を第１表に示す。

[0052] ＜参考例６＞

平均粒子径が１７ｎｍのシリカ微粒子が水に分散してなるシリカ微粒子分散液（固形分濃度：５質量％）のｐＨを９に維持し、温度８０℃を保ちながら、炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液（ジルコニア換算濃度：５質量％）を５時間かけて添加した。なお、シリカ微粒子分散液と炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液は、SiO_2／ZrO_2質量比＝７５／２５となるように投入し、シリカ・ジルコニア複合微粒子分散液（SiO_2／ZrO_2質量比＝７５／２５）を調製した。

その後、限外膜にて水洗後、濃縮した。このようなSiO_2・ZrO_2からなる無機酸化物微粒子分散液（固形分濃度：２０質量％、平均粒子径２０ｎｍ）を５００ｇ用意し、温度を１０℃に保持し、ここへ平均気泡径が７０ｎｍの２．０×１０^{8}個／ｍｌのN_2含有のナノバブル水溶液５００ｇを添加した。そして、同温度を保持しつつ２Ｈｒ撹拌した後、得られた溶液について、参考例１と同様に前記濃縮安定性の測定方法に従って濃縮した。処理条件等および結果を第１表に示す。

[0053] ＜実施例１＞

平均粒子径が２０ｎｍのセリア微粒子が水に分散してなるセリア微粒子分散液（固形分濃度２０質量％）の５００ｇを用意し、温度を３０℃に保持し、ここへ平均気泡径が２９０ｎｍの１５×１０^{8}個／ｍｌのN_2含有のナノバブル水溶液５００ｇを添加した。そして、温度３０℃を保持しつつ６０時間撹拌した後、得られたナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液を、前記濃縮安定性の測定方法に従って濃縮し、濃縮安定性を評価した。処理条件等および

各測定結果を第１表に示す。

また、前述の「流動電位差（ΔＶ）の測定法」に沿って測定した上記セリア微粒子分散液の流動電位（Ｖ１）[－５０ｍＶ]、ナノバブル含有セリア微粒子分散液の流動電位（Ｖ２）[－１１０ｍＶ］及びＶ１とＶ２から求められた流動電位差（ΔＶ）［６０ｍＶ］を第１表に記す。

また、前述の「不純物の定量」に記載の方法に則り、得られたナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液に含まれる不純物の濃度を測定した。また、無機酸化物微粒子（セリア微粒子）とナノバブルが共存している実施例１に係るナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液を限外濾過膜（旭化成製ＳＩＰ－１０１３分画分子量６０００）でろ過して無機酸化物微粒子（セリア微粒子）を取り除き、濾液中のナノバブルの平均気泡径と気泡個数を測定したところ、２９０ｎｍ、１３．８億個／ｍＬであった。３０日後のナノバブル残存割合は、９２％であった。処理条件等および各測定結果を第１表に示す。

そして、これらについては実施例２以降についても同様のデータを測定した。その測定結果を第１表に示す。

[0054] なお、流動電位（Ｖ２）を測定したナノバブル含有セリア微粒子分散液（固形分濃度２０質量％）の５００ｇについて、その容積を一定に保持しながら、限外濾過膜（孔径として分画分子量５，０００）を用いて、５，０００ｇの蒸留水を添加して溶媒置換することにより、ナノバブルを除去し、ナノバブルを含まないセリア微粒子分散液（固形分濃度２０質量％）の５００ｇを得た。このセリア微粒子分散液について、流動電位計を用いて、改めて流動電位(Ｖ１)を測定したところ、ｐＨ４．５で、－５０ｍＶであった。

このことは、任意のナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液からナノバブルのみを除去したものの流動電位（Ｖ１）を求めることができ、このＶ１と、ナノバブル含有セリア微粒子分散液の流動電位（Ｖ２）及びＶ１とＶ２から求められた流動電位差（ΔＶ）を求められることを示している。

[0055] ＜実施例２＞

平均粒子径が１０ｎｍのセリア微粒子が水に分散してなるセリア微粒子分

散液（固形分濃度２０質量％）の５００ｇを用意し、温度を３０℃に保持し、ここへ平均気泡径が９０ｎｍの１５×１０^{8}個／ｍｌのN_2含有のナノバブル水溶液５００ｇを添加した。そして、温度３０℃を保持しつつ４０時間撹拌した後、得られたナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液を、前記濃縮安定性の測定方法に従って濃縮し、濃縮安定性を評価した。また、実施例１と同様に残存ナノバブル割合、不純物の定量等も行った。処理条件等および各測定結果を第１表に示す。

[0056] ＜実施例３＞

平均粒子径が５ｎｍのセリア微粒子が水に分散してなるセリア微粒子分散液（固形分濃度１０質量％）の５００ｇを用意し、温度を３０℃に保持し、ここへ平均気泡径が９０ｎｍの１０×１０^{8}個／ｍｌのH_2含有のナノバブル水溶液５００ｇを添加した。そして、温度３０℃を保持しつつ３０時間撹拌した後、得られたナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液を、前記濃縮安定性の測定方法に従って濃縮し、濃縮安定性を評価した。また、不純物の定量等も行った。処理条件等および各測定結果を第１表に示す。

[0057] ＜実施例４＞

平均粒子径が２５０ｎｍの高結晶セリア微粒子が水に分散してなるセリア微粒子分散液（固形分濃度２０質量％）の５００ｇを用意し、温度を３０℃に保持し、ここへ平均気泡径が１００ｎｍの１２×１０^{8}個／ｍｌのN_2含有のナノバブル水溶液５００ｇを添加した。そして、温度３０℃を保持しつつ５０時間撹拌した後、得られたナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液を、前記濃縮安定性の測定方法に従って濃縮し、濃縮安定性を評価した。また、不純物の定量等も行った。処理条件等および各測定結果を第１表に示す。

[0058] ＜実施例５＞

平均粒子径が８０ｎｍのシリカセリア微粒子が水に分散してなるセリア微粒子分散液（固形分濃度２０質量％）の５００ｇを用意し、温度を３０℃に保持し、ここへ平均気泡径が２５０ｎｍの１２×１０^{8}個／ｍｌのN_2含有のナノバブル水溶液５００ｇを添加した。そして、温度３０℃を保持しつつ６０

時間撹拌した後、得られたナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液を、前記濃縮安定性の測定方法に従って濃縮し、濃縮安定性を評価した。また、実施例１と同様に残存ナノバブル割合、不純物の定量等も行った。処理条件等および各測定結果を第１表に示す。

[0059] ＜実施例６＞

平均粒子径が１５０ｎｍのシリカセリア微粒子が水に分散してなるセリア微粒子分散液（固形分濃度２０質量％）の５００ｇを用意し、温度を３０℃に保持し、ここへ平均気泡径が３００ｎｍの１０×10^{8}個／ｍｌのH_2含有のナノバブル水溶液５００ｇを添加した。そして、温度３０℃を保持しつつ３０時間撹拌した後、得られたナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液を、前記濃縮安定性の測定方法に従って濃縮し、濃縮安定性を評価した。また、不純物の定量等も行った。処理条件等および各測定結果を第１表に示す。

[0060] ＜実施例７＞

平均粒子径が２０ｎｍのシリカセリア微粒子が水に分散してなるセリア微粒子分散液（固形分濃度２０質量％）の５００ｇを用意し、温度を３０℃に保持し、ここへ平均気泡径が２９０ｎｍの１５×10^{8}個／ｍｌのN_2含有のナノバブル水溶液５００ｇを添加した。そして、温度３０℃を保持しつつ６０時間撹拌した後、得られたナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液を、前記濃縮安定性の測定方法に従って濃縮し、濃縮安定性を評価した。また、実施例１と同様に残存ナノバブル割合、不純物の定量等も行った。処理条件等および各測定結果を第１表に示す。

[0061] ＜参考例７＞

平均粒子径１２ｎｍのシリカ微粒子が水に分散してなるシリカ微粒子分散液（固形分濃度３０質量％）の５００ｇを用意し、温度を２０℃に保持し、ここへ平均気泡径が１５０ｎｍの２．２×10^{8}個／ｍｌのN_2含有のナノバブル水溶液５００ｇを添加した。そして、温度を９５℃に保持しつつ０．１Ｈｒ撹拌した後、得られた溶液について、参考例１と同様に前記濃縮安定性の測定方法に従って濃縮した。また、不純物の定量等も行った。処理条件等お

よび結果を第１表に示す。

また、得られたナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液を、参考例１の場合と同様に濾過フィルター（フィルター径：０．５μｍ）に濾過圧１ｍＰａで濾過させたときの濾過速度は１０ｇ／分であった。フィルターを通過したナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液についてＰＳＳ社製アキュサイザー７８０ＡＰＳを用いて、粒子径０．５１μｍ以上の粗大粒子の個数を測定したところ、６０万個／ｍｌであった。

[0062] ＜参考例８＞

平均粒子径１２ｎｍのシリカ微粒子が水に分散してなるシリカ微粒子分散液（固形分濃度３０質量％）の５００ｇを用意し、温度を２０℃に保持し、ここへ平均気泡径１０００ｎｍの2×10^{4}個/ｍｌのN_2含有ナノバブル水溶液５００ｇを添加した。そして、同温度を保持しつつ２Ｈｒ撹拌した後、得られた溶液について、参考例１と同様に前記濃縮安定性の測定方法に従って濃縮した。また、不純物の定量等も行った。処理条件等および結果を第１表に示す。

[0063] ＜参考例９＞

平均粒子径８０ｎｍのシリカ微粒子が水に分散してなるシリカ微粒子分散液（固形分濃度４０質量％）の５００ｇを用意し、温度を２０℃に保持した。そしてナノバブル水溶液を添加せずに、参考例１と同様に前記濃縮安定性の測定方法に従って濃縮した。また、不純物の定量等も行った。処理条件等および結果を第１表に示す。

[0064] ＜比較例２＞

平均粒子径２５ｎｍのシリカセリア微粒子（SiO_2／CeO_2質量比＝５０／５０、固形分濃度２０質量％）が水に分散してなるシリカセリア微粒子分散液の５００ｇを用意し、温度を２０℃に保持した。そしてナノバブル水溶液を添加せずに、参考例１と同様に前記濃縮安定性の測定方法に従って濃縮した。また、不純物の定量等も行った。処理条件等および結果を第１表に示す。

[0065] ＜参考例１０＞

平均粒子径２０ｎｍのシリカ・ジルコニア微粒子（SiO_2／ZrO_2質量比＝７５／２５、固形分濃度２０質量％）が水に分散してなるシリカセリア微粒子分散液の５００ｇを用意し、温度２０℃に保持した。そしてナノバブル水溶液を添加せずに、参考例１と同様に前記濃縮安定性の測定方法に従って濃縮した。また、不純物の定量等も行った。処理条件等および結果を第１表に示す。

[0066] ＜比較例３＞

平均粒子径２０ｎｍのセリア微粒子が水に分散してなるセリア微粒子分散液（固形分濃度２０質量％）の５００ｇを用意し、温度を２０℃に保持した。そしてナノバブル水溶液を添加せずに、実施例１と同様に前記濃縮安定性の測定方法に従って濃縮した。また、不純物の定量等も行った。処理条件等および結果を第１表に示す。

[0067] ＜比較例４＞

平均粒子径１０ｎｍのセリア微粒子が水に分散してなるセリア微粒子分散液（固形分濃度２０質量％）の５００ｇを用意し、温度を２０℃に保持した。そしてナノバブル水溶液を添加せずに、実施例１と同様に前記濃縮安定性の測定方法に従って濃縮した。また、不純物の定量等も行った。処理条件等および結果を第１表に示す。

[0068] ＜比較例５＞

平均粒子径５ｎｍのセリア微粒子が水に分散してなるセリア微粒子分散液（固形分濃度１０質量％）の５００ｇを用意し、温度を２０℃に保持した。そしてナノバブル水溶液を添加せずに、実施例１と同様に前記濃縮安定性の測定方法に従って濃縮した。また、不純物の定量等も行った。処理条件等および結果を第１表に示す。

[0069] ＜比較例６＞

平均粒子径２５０ｎｍの高結晶セリア微粒子が水に分散してなるセリア微粒子分散液（固形分濃度２０質量％）の５００ｇを用意し、温度を２０℃に

保持した。そしてナノバブル水溶液を添加せずに、実施例１と同様に前記濃縮安定性の測定方法に従って濃縮した。また、不純物の定量等も行った。処理条件等および結果を第１表に示す。

[0070] ＜比較例７＞

平均粒子径８０ｎｍのシリカセリア微粒子（SiO_2／CeO_2質量比＝５０／５０、固形分濃度２０質量％）が水に分散してなるシリカセリア微粒子分散液（固形分濃度２０質量％）の５００ｇを用意し、温度を２０℃に保持した。そしてナノバブル水溶液を添加せずに、実施例１と同様に前記濃縮安定性の測定方法に従って濃縮した。また、不純物の定量等も行った。処理条件等および結果を第１表に示す。

[0071] ＜比較例８＞

平均粒子径１５０ｎｍのシリカセリア微粒子（SiO_2／CeO_2質量比＝５０／５０、固形分濃度２０質量％）が水に分散してなるシリカセリア微粒子分散液（固形分濃度２０質量％）の５００ｇを用意し、温度を２０℃に保持した。そしてナノバブル水溶液を添加せずに、実施例１と同様に前記濃縮安定性の測定方法に従って濃縮した。また、不純物の定量等も行った。処理条件等および結果を第１表に示す。

[0072] ＜比較例９＞

平均粒子径２０ｎｍのセリア微粒子が水に分散してなるセリア微粒子分散液（固形分濃度２０質量％）の５００ｇを用意し、温度を２０℃に保持し、ここへ平均気泡径が１０００ｎｍの０．０００２×10^8個／ｍｌのN_2含有のナノバブル水溶液５００ｇを添加した。そして、温度９５℃を保持しつつ２時間撹拌した後、得られた溶液について、参考例１と同様に前記濃縮安定性の測定方法に従って濃縮した。また、不純物の定量等も行った。処理条件等および結果を第１表に示す。

[0073] ＜不純物イオン濃度測定＞

［実施例について］

実施例１～実施例７の各無機酸化物微粒子分散液で用いた分散媒（水）と

しては、イオン交換水を用いた。また、各実施例で用いたナノバブル水溶液については、分散媒（水）として水道水を用いた。そして、前記処理で得られた溶液（ナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液）に含まれる塩素イオン、硝酸イオン又は硫酸イオン濃度を前記方法で測定した結果を第１表に記す。

実施例１、実施例２、実施例５及び実施例７については、溶液（ナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液）を室温で３０日間保管し、濃縮安定性試験を行った結果を第１表に記す。

[0074] ［比較例について］

比較例２～比較例１０で用いた分散媒（水）として、イオン交換水を用いた。また、各実施例で用いたナノバブル水溶液については、分散媒（水）として水道水を用いた。

比較例２～８及び比較例１０については、前記処理で得られた溶液（ナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液）に、微量の硝酸水溶液（濃度１０質量％）を添加してから、塩素イオン、硝酸イオン又は硫酸イオン濃度を前記方法で測定した。その結果を第１表に記す。

なお、比較例１０については、溶液（ナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液）を室温で３０日間保管し、濃縮安定性試験を行った結果を第１表に記す。

比較例９については、同じく溶液（ナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液）に、微量の塩酸水溶液（濃度１０質量％）を添加してから、塩素イオン、硝酸イオン又は硫酸イオン濃度を前記方法で測定した。その結果を第１表に記す。

[0075]

[表1]

第1表（その1）

	無機酸化物微粒子分散液					ナノバブル水溶液				調合条件		
	無機酸化物種	無機酸化物微粒子中のセリア割合（質量%）	固形分濃度（質量%）	平均粒子径（nm）	使用量（g）	ガス成分	平均気泡径（nm）	個数/mL（×10^8）	使用量（g）	調合方法※1	反応時間（Hr）	温度（℃）
実施例1	セリア微粒子	100	20	20	500	N_2	290	15	500	A	60	30
実施例2	セリア微粒子	100	20	10	500	N_2	90	15	500	A	40	30
実施例3	セリア微粒子	100	10	5	500	H_2	90	10	500	A	30	30
実施例4	高結晶セリア微粒子	100	20	250	500	N_2	100	12	500	A	50	30
実施例5	シリカセリア微粒子		20	80	500	N_2	250	12	500	A	60	30
実施例6	シリカセリア微粒子		20	150	500	H_2	300	10	500	A	30	30
実施例7	セリア微粒子	100	20	20	500	N_2	290	15	500	A	60	30
比較例1	シリカセリアゾル	50	20	25	500	O_2	300	1.0	500	B	24	20
比較例2	シリカセリア微粒子	50	20	25	500	無	−	−	−	−	−	−
比較例3	セリア微粒子	100	20	20	500	無	−	−	−	−	−	−
比較例4	セリア微粒子	100	20	10	500	無	−	−	−	−	−	−
比較例5	セリア微粒子	100	10	5	500	無	−	−	−	−	−	−
比較例6	高結晶セリア微粒子	100	20	250	500	無	−	−	−	−	−	−
比較例7	シリカセリア微粒子	50	20	80	500	無	−	−	−	−	−	−
比較例8	シリカセリア微粒子	50	20	150	500	無	−	−	−	−	−	−
比較例9	セリア微粒子	100	20	20	500	N_2	1000	0.0002	500	A	2	95
比較例10	セリア微粒子	100	20	20	500	N_2	290	15	500	A	60	30
参考例1	シリカ微粒子	0	5	3	500	N_2	200	1.1	500	A	1	20
参考例2	シリカ微粒子	0	40	80	500	N_2	180	1.1	500	A	2	20
参考例3	シリカ微粒子	0	30	12	500	N_2	150	2.2	500	A	2	20
参考例4	シリカ微粒子	0	20	5	500	N_2	293	2.0	500	A	2	20
参考例5	シリカ微粒子	0	48	250	500	N_2	80	5.0	500	A	1.5	5
参考例6	シリカジルコニアゾル	0	20	20	500	N_2	70	2.0	500	A	2	10
参考例7	シリカ微粒子	0	30	12	500	N_2	150	2.2	500	A	0.1	20
参考例8	シリカ微粒子	0	30	12	500	N_2	1000	0.0002	500	A	2	95
参考例9	シリカ微粒子	0	40	80	500	無	−	−	−	−	−	−

※1：ナノバブル調合方法；Aは後添加法、Bは無機酸化物溶液中で調整する方法

[0076]

[表2]

第1表(その2)

	ナノバブル含有無機酸化物微粒子分散液									
	固形分濃度(質量%)※2	V1	V2	pH4.5でのΔ電位(PCD)	初期濃縮安定性(質量%)	30日経過後の濃縮安定性(質量%)	塩素イオン含有量(モル/m^2)	硝酸イオン含有量(モル/m^2)	SO_4^{2-}塩素イオン含有量(モル/m^2)	30日後のナノバブル残存割合
実施例1	10	-50	-110	60	40	38	未検出	4×10^{-7}	未検出	92
実施例2	10	-40	-81	41	32	30	2×10^{-9}	未検出	未検出	95
実施例3	5	-35	-60	25	18	—	未検出	未検出	2×10^{-8}	—
実施例4	10	-65	-185	120	52	—	未検出	4×10^{-10}	未検出	—
実施例5	10	-220	-262	42	43	41	未検出	1×10^{-7}	未検出	92
実施例6	10	-220	-279	59	45	—	未検出	1×10^{-7}	未検出	—
実施例7	10	-50	-100	50	41	38	未検出	未検出	5×10^{-8}	93
比較例1	10				30	—	—	—	—	—
比較例2	-	-220	-229	9	23	—	未検出	1×10^{-4}	未検出	—
比較例3	-	-50	-	-	34	—	未検出	4×10^{-4}	未検出	—
比較例4	-	-30	-	-	16	—	未検出	1×10^{-4}	未検出	—
比較例5	-	-10	-	-	10	—	未検出	4×10^{-4}	未検出	—
比較例6	-	-65	-	-	46	—	未検出	3×10^{-4}	未検出	—
比較例7	-	-220	-	-	36	—	未検出	1×10^{-4}	未検出	—
比較例8	-	-220	-	-	35	—	未検出	1×10^{-5}	未検出	—
比較例9	10	-50	-52	2	34	—	4×10-4	未検出	未検出	—
比較例10	10	-50	-55	5	31	29	未検出	30×10^{-2}	未検出	15
参考例1	2.5	—	—	—	7	—	—	—	—	—
参考例2	20	—	—	—	54	—	—	—	—	—
参考例3	15	—	—	—	41	—	—	—	—	—
参考例4	2.5	—	—	—	25	—	—	—	—	—
参考例5	24	—	—	—	56	—	—	—	—	—
参考例6	10	—	—	—	31	—	—	—	—	—
参考例7	15	—	—	—	34	—	—	—	—	—
参考例8	15	—	—	—	35	—	—	—	—	—
参考例9	—	—	—	—	47	—	—	—	—	—

※2:比較例2～8および参考例9,10についてはナノバブルを含有しない無機酸化物微粒子分散液なので、この欄の表示は「ー」とした。

[0077] 濃縮安定性は、同種の無機酸化物の場合、無機酸化物微粒子の粒子径（平均粒子径）と相関があるため、平均粒子径と濃縮安定性の関係をグラフ（図1）に示した。

図1のグラフより、例えば、参考例3の場合、シリカ微粒子の平均粒子径

が同等である参考例７又は参考例８に比べて、濃縮安定性に優れることがわかる。また、参考例２は、同じくシリカ微粒子の平均粒子径が同等である参考例９に比べて、濃縮安定性に優れることがわかる。

一方、無機酸化物微粒子分散液とナノバブル水溶液との撹拌時間が参考例７のように短かったり、撹拌時の溶液温度が参考例８のように高かったりすると、濃縮安定性が劣ることがわかった。また、参考例９にようにナノバブル水溶液を用いないと、濃縮安定性に劣ることがわかった。なお、本発明によるこれらの効果は、程度の差はあるものの、シリカ微粒子以外の無機酸化物微粒子分散液でも同様に発現することを比較例１と比較例２、参考例４と参考例１０、実施例１と比較例３が示している。

[0078] この出願は、２０１７年６月１日に出願された日本出願特願２０１７－１０９４４７を基礎とする優先権を主張し、その開示のすべてをここに取り込む。