

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 3/14 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510076332.9

[43] 公开日 2006年1月4日

[11] 公开号 CN 1715358A

[22] 申请日 2005.6.14

[21] 申请号 200510076332.9

[30] 优先权

[32] 2004.6.14 [33] JP [31] 175562/2004

[71] 申请人 花王株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 吉田宏之

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 陈建全

权利要求书 2 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

研磨液组合物

板的研磨。

[57] 摘要

本发明提供一种研磨液组合物，其含有采用硅酸盐制造的胶体氧化硅和水，所述胶体氧化硅的一次粒子的平均粒径不小于1nm且不足40nm，其中所述胶体氧化硅表面的硅烷醇基密度相对于每1g胶体氧化硅为0.06~0.3mmol；提供一种所述研磨液组合物的制造方法；提供一种基板的纳米划痕的减少方法以及基板的制造方法，其具有研磨工序，在该研磨工序中，使用含有采用硅酸盐制造的、一次粒子的平均粒径不小于1nm且不足40nm的胶体氧化硅和水的研磨液组合物研磨被研磨基板，其中所述胶体氧化硅表面的硅烷醇基密度被调整成相对于每1g胶体氧化硅为0.06~0.3mmol。本发明的研磨液组合物适用于存储硬盘基板等的磁盘、光盘、磁光盘等记录介质的基板、光掩模基板、光学透镜、光学反射镜、光学棱镜、半导体基板等精密部件基

1. 一种研磨液组合物，其含有采用硅酸盐制造的胶体氧化硅和水，所述胶体氧化硅的一次粒子的平均粒径不小于 1nm 且不足 40nm，其中所述胶体氧化硅表面的硅烷醇基密度是相对于每 1g 胶体氧化硅为 0.06~0.3mmol。

2. 如权利要求 1 所述的研磨液组合物，其中研磨液组合物中的金属元素含量为 0.001~2 重量%。

3. 如权利要求 1 所述的研磨液组合物，其中研磨液组合物中来源于胶体氧化硅的金属元素含量为 0.001~0.2 重量%。

4. 如权利要求 2 所述的研磨液组合物，其中研磨液组合物中来源于胶体氧化硅的金属元素含量为 0.001~0.2 重量%。

5. 权利要求 1 所述的研磨液组合物的制造方法，其具有以下工序：
工序 1：将含有一次粒子的平均粒径不小于 1nm 且不足 40nm 的胶体氧化硅和水的氧化硅分散液的 pH 调整为 10~14 的工序，以及
工序 2：将工序 1 得到的氧化硅分散液的 pH 再调整为 1~6 从而得到研磨液组合物的工序。

6. 权利要求 2 所述的研磨液组合物的制造方法，其具有以下工序：
工序 1：将含有一次粒子的平均粒径不小于 1nm 且不足 40nm 的胶体氧化硅和水的氧化硅分散液的 pH 调整为 10~14 的工序，以及
工序 2：将工序 1 得到的氧化硅分散液的 pH 再调整为 1~6 从而得到研磨液组合物的工序。

7. 权利要求 3 所述的研磨液组合物的制造方法，其具有以下工序：
工序 1：将含有一次粒子的平均粒径不小于 1nm 且不足 40nm 的胶体氧化硅和水的氧化硅分散液的 pH 调整为 10~14 的工序，以及
工序 2：将工序 1 得到的氧化硅分散液的 pH 再调整为 1~6 从而

得到研磨液组合物的工序。

8. 权利要求 4 所述的研磨液组合物的制造方法, 其具有以下工序:

工序 1: 将含有一次粒子的平均粒径不小于 1nm 且不足 40nm 的胶体氧化硅和水的氧化硅分散液的 pH 调整为 10~14 的工序, 以及

工序 2: 将工序 1 得到的氧化硅分散液的 pH 再调整为 1~6 从而得到研磨液组合物的工序。

9. 一种基板的纳米划痕的减少方法, 其具有研磨工序, 在该研磨工序中, 使用含有采用硅酸盐制造的、一次粒子的平均粒径不小于 1nm 且不足 40nm 的胶体氧化硅和水的研磨液组合物研磨被研磨基板, 其中所述胶体氧化硅表面的硅烷醇基密度被调整成相对于每 1g 胶体氧化硅为 0.06~0.3mmol。

10. 一种基板的制造方法, 其具有研磨工序, 在该研磨工序中, 使用含有采用硅酸盐制造的、一次粒子的平均粒径不小于 1nm 且不足 40nm 的胶体氧化硅和水的研磨液组合物研磨被研磨基板, 其中所述胶体氧化硅表面的硅烷醇基密度被调整成相对于每 1g 胶体氧化硅为 0.06~0.3mmol。

11. 如权利要求 10 所述的基板的制造方法, 其中基板为磁盘基板。

研磨液组合物

技术领域

本发明涉及研磨液组合物、研磨液组合物的制造方法、使用该研磨液组合物以减少基板的纳米划痕的减少方法以及基板的制造方法。

背景技术

在近年的存储硬盘驱动装置中，要求高容量和小型化，为提高记录密度，要求降低磁头的浮动高度，减小单位记录的面积。因此，在磁盘用基板的制造工序中，对研磨后的表面质量要求也一年比一年严格，作为降低磁头浮动高度的对策，必须减小其表面粗糙度、微观波纹度、端面下垂(roll-off)以及突起；作为减少单位记录面积的对策，每个基板面的容许划痕数进一步减少，划痕的大小和深度也变得越来越小。

此外，在半导体领域，也正在向高度集成化和高速化方面发展，特别是高度集成化，要求配线越来越细。其结果，在半导体基板的制造过程中，要求降低光刻胶曝光时的焦深，更进一步提高表面的光洁度。

另一方面，在提高基板生产效率的同时，改进表面光洁度，在短时间内完成基板研磨的要求也在逐年提高。

针对这样的要求，日本专利特开 2001-269857 号公报已经公开了如下的研磨液组合物，它通过在研磨材料中使用由烷氧基硅烷法制造的胶体氧化硅，使基板的表面光洁度得以提高，但该研磨液组合物对于高记录密度用基板而言，还不能说是充分的。

发明内容

即本发明涉及：

(1) 一种研磨液组合物，其含有采用硅酸盐制造的胶体氧化硅和

水，所述胶体氧化硅的一次粒子的平均粒径不小于 1nm 且不足 40nm，其中该胶体氧化硅表面的硅烷醇基密度是相对于每 1g 胶体氧化硅为 0.06~0.3mmol。

(2) 前述 (1) 所述的研磨液组合物的制造方法，其具有以下工序：

工序 1：将含有一次粒子的平均粒径不小于 1nm 且不足 40nm 的胶体氧化硅和水的氧化硅分散液的 pH 调整为 10~14 的工序，以及

工序 2：将工序 1 得到的氧化硅分散液的 pH 再调整为 1~6 从而得到研磨液组合物的工序。

(3) 一种基板的纳米划痕的减少方法，其具有研磨工序，在该研磨工序中，使用含有采用硅酸盐制造的、一次粒子的平均粒径不小于 1nm 且不足 40nm 的胶体氧化硅和水的研磨液组合物研磨被研磨基板，其中该胶体氧化硅表面的硅烷醇基密度被调整成相对于每 1g 胶体氧化硅为 0.06~0.3mmol。

(4) 一种基板的制造方法，其具有研磨工序，在该研磨工序中，使用含有采用硅酸盐制造的、一次粒子的平均粒径不小于 1nm 且不足 40nm 的胶体氧化硅和水的研磨液组合物研磨被研磨基板，其中该胶体氧化硅表面的硅烷醇基密度被调整成相对于每 1g 胶体氧化硅为 0.06~0.3mmol。

具体实施方式

本发明涉及一种研磨后的被研磨物的表面粗糙度小、且可以显著减少纳米划痕的研磨液组合物；涉及该研磨液组合物的制造方法；涉及使用该研磨液组合物以减少基板的纳米划痕的减少方法以及表面粗糙度小、且显著减少了纳米划痕的基板的制造方法。

本发明者就达到存储硬盘基板以及半导体基板等精密部件基板的高密度化或者高度集成化所必需的表面光洁度的必要条件进行了潜心的研究，结果首次发现迄今无法检测到的“纳米划痕”（深度不小于 10

nm 但不足 100 nm，宽度不小于 5nm 但不足 500 nm，长度为 100 μm 或以上的基板表面的细微划伤)的产生阻碍了存储硬盘基板的高密度化以及半导体基板的高度集成化。再者，首次发现通过使用采用硅酸钠等硅酸盐制造的胶体氧化硅且将该胶体氧化硅表面存在的硅烷醇基密度控制在特定的范围内，可减少前述纳米划痕，从而完成了本发明。

例如，通过在高密度化或者高度集成化用精密部件基板的研磨工序中使用本发明的研磨液组合物产生了如下的效果：研磨后基板的表面光洁度高，且可以显著减少以前无法检测出来的细微的纳米划痕，因而本发明可以高效率地制造出表面性状优良的高品质的存储硬盘基板以及半导体基板等精密部件基板。

通过下述说明，可以清楚地了解本发明的上述优点以及其它优点。

本发明的研磨液组合物含有采用硅酸盐制造的、一次粒子的平均粒径不小于 1nm 且不足 40nm 的胶体氧化硅和水，其特征在于，该胶体氧化硅表面的硅烷醇基密度为 0.06~0.3mmol/g，由于具有这样的特征，可以实现优良的表面性状，显著减少可能导致缺陷产生的纳米划痕。特别地，在存储硬盘基板或者半导体基板中，这种纳米划痕是影响高密度化或者高度集成化的一种重要的因素。因此，通过使用本发明的研磨液组合物，可以制造表面性状优良的高品质的存储硬盘基板或者半导体基板。

虽然并不清楚前述纳米划痕的减少机理，但可以推知原因在于：通过将胶体氧化硅表面存在的硅烷醇基密度调节在特定的范围内，抑制了胶体氧化硅彼此之间的凝聚，从而使纳米划痕得以减少。

本发明的研磨液组合物中所含有的胶体氧化硅是以硅酸钠和硅酸钾等硅酸盐为原料、采用所谓硅酸盐法制造的胶体氧化硅，其形态没有特别的限制，例如可以为溶胶或凝胶状态。

作为硅酸盐法，可以列举出以硅酸盐为原料、进行缩合反应而生成氧化硅粒子的方法（水玻璃法）等。

在本发明中，通过使用由这种硅酸盐法制造的胶体氧化硅，与使

用采用现有的烷氧基硅烷法得到的胶体氧化硅和采用干法得到的热解法氧化硅的情况相比,具有可以显著减少纳米划痕的优点。

上述胶体氧化硅的一次粒子的平均粒径与是否混合有一种或多种的胶体氧化硅无关,为不小于 1nm 且不足 40nm,从提高研磨速度的角度考虑,优选为 3nm 或以上,更优选为 5nm 或以上,另外,从降低表面粗糙度(粗糙度算术平均偏差值: Ra、峰谷值: Rmax)的角度考虑,优选为 35 nm 或以下,更优选为 30 nm 或以下,再优选为 25 nm 或以下,进一步优选为 20 nm 或以下。因此,从经济地降低表面粗糙度的角度考虑,该一次粒子的平均粒径优选为 1~35 nm,更优选为 3~30 nm,再优选为 5~25 nm,进一步优选为 5~20 nm。再者,当一次粒子凝聚形成二次粒子时,同样地从提高研磨速度的角度以及从降低基板的表面粗糙度的角度考虑,其二次粒子的平均粒径优选为 5~150 nm,更优选为 5~100 nm,再优选为 5~80 nm,进一步优选为 5~50 nm,更进一步优选为 5~30 nm。

另外,上述胶体氧化硅的一次粒子的平均粒径与是否混合有一种或多种的胶体氧化硅无关,可使用通过透射式电子显微镜观察到的图像,求出从一次粒子的小粒径一侧开始累积的体积频度达到 50%的粒径(D50),将该值设定为一次粒子的平均粒径。此外,二次粒子的平均粒径可以利用激光散射法作为体积平均粒径加以测定。

再者,作为胶体氧化硅的粒径分布,与是否混合有一种或多种的胶体氧化硅无关,从减少纳米划痕、降低表面粗糙度以及实现高研磨速度的角度考虑,D90/D50 优选为 1~3,更优选为 1.3~3。此外,所谓 D90 是指使用通过透射式电子显微镜观察到的图像,从一次粒子的小粒径一侧开始累积的体积频度达到 90%时的粒径。

研磨液组合物中胶体氧化硅的含量,从提高研磨速度的角度考虑,优选为 0.5 重量%或以上,更优选为 1 重量%或以上,再优选为 3 重量%或以上,进一步优选为 5 重量%或以上。另外,从提高表面性状的角度考虑,优选为 20 重量%或以下,更优选为 15 重量%或以下,再优选

为 13 重量%或以下，进一步优选为 10 重量%或以下。也就是说，从经济地提高表面性状的角度考虑，该含量优选为 0.5~20 重量%，更优选为 1~15 重量%，再优选为 3~13 重量%，进一步优选为 5~10 重量%。

在本发明中，胶体氧化硅表面的硅烷醇基密度为 0.06~0.3mmol/g，从减少纳米划痕的角度考虑，优选为 0.08~0.3mmol/g，更优选为 0.1~0.3mmol/g，进一步优选为 0.15~0.3mmol/g。

此外，该硅烷醇基密度可通过后述的方法进行测定。

本发明中所说的胶体氧化硅表面的硅烷醇基，是指存在于上述研磨液组合物中的胶体氧化硅表面、与胶体氧化硅的硅原子直接键合的羟基，关于其立体构型或立体配位没有特别的限定。此外，硅烷醇基的生成条件等也不受限制。

本发明中所说的硅烷醇基密度能够作为相对于每 1g 胶体氧化硅的硅烷醇基密度（单位：毫摩尔/g）按照下述的步骤求出：使用电位差滴定装置用盐酸对研磨液组合物进行直接滴定，将从该滴定曲线的微分曲线之拐点求出的硅烷醇基的数目（单位：毫摩尔）除以滴定中使用的研磨液组合物中含有的胶体氧化硅重量（单位：g）。此外，研磨液组合物的 pH 显示为 6~14 时，可以用盐酸滴定以进行硅烷醇基的数目的定量。另一方面，当研磨液组合物的 pH 不足 6 时，用氢氧化钠等强碱水溶液将 pH 调节为 9 后，使用电位差滴定装置用盐酸进行滴定。

研磨液组合物中金属元素含量的作用机理尚不清楚，但为了减少纳米划痕，研磨液组合物中金属元素的含量优选为特定的含量，例如为 0.001~2 重量%，更优选为 0.001~1 重量%，再优选为 0.01~1 重量%，进一步优选为 0.01~0.5 重量%，更进一步优选为 0.01~0.1 重量%。

作为金属元素，可以列举出 Na、K 等碱金属以及 Mg、Ca 等碱土金属等。这些金属元素在多数情况下在制造胶体氧化硅时产生（也包含用铝等对胶体氧化硅表面进行改性的情况），此时，研磨液组合物中来源于胶体氧化硅的金属元素的含量例如优选为 0.001~0.2 重量%，

从减少纳米划痕的角度考虑，更优选为 0.001~0.1 重量%，再优选为 0.005~0.1 重量%，进一步优选为 0.005~0.05 重量%。此外，在来源于胶体氧化硅的金属元素的含量中，不包括与本发明的氧化硅分散液的 pH 调整有关的金属元素。

另外，为了像前述那样将来源于胶体氧化硅的金属元素的含量调整为特定的范围，例如可以通过控制胶体氧化硅制造时的硅酸盐浓度来进行调整。

其中，在金属元素为 Na 或 K 的情况下，关于它们的合计量也与上述同样，从减少纳米划痕的角度考虑，优选为 0.001~0.2 重量%，更优选为 0.001~0.1 重量%，再优选为 0.005~0.1 重量%，进一步优选为 0.005~0.05 重量%。

本发明的研磨液组合物中的介质使用水。水可以列举出离子交换水、蒸馏水、超纯水等。另外，在本发明中，除水以外，水溶性有机溶剂也可以作为介质加以使用。作为水溶性有机溶剂，可以列举出伯醇~叔醇以及二元醇等。这些介质的含量在研磨液组合物中优选为 69~99 重量%，更优选为 79~98 重量%。

另外，在本发明的研磨液组合物中，根据需要可以配合其它成分。例如除上述胶体氧化硅以外，还可以列举出通常在研磨中使用的氧化铝、氧化铈等研磨材料；无机酸或有机酸；氨水、氢氧化钠、氢氧化钾等无机碱或有机碱；酸性盐、中性盐或碱性盐；表面活性剂；过氧化氢等氧化剂；自由基清除剂；包合化合物；防锈剂；消泡剂以及抗菌剂。其中，从提高研磨速度以及降低基板的表面粗糙度的角度考虑，优选的是无机酸或有机酸、酸性盐、过氧化氢等氧化剂。作为这些其它成分在研磨液组合物中的含量，从提高研磨速度的角度以及降低基板的表面粗糙度的角度考虑，优选为 0~10 重量%，更优选为 0~5 重量%。

本发明的研磨液组合物可以通过适当混合上述成分来调制。

在本发明中，从将硅烷醇基密度提高到所希望的范围且减少纳米

划痕的角度考虑, 优选经过暂时升高研磨液组合物的原料即氧化硅分散液的 pH 的工序(工序 1)、继而经过降低 pH 的工序(工序 2)来制造研磨液组合物。更详细地说, 工序 1 是将含有一次粒子的平均粒径不小于 1nm 且不足 40nm 的胶体氧化硅和水的氧化硅分散液(也称为胶体氧化硅料浆)的 pH 调节为 10~14 的工序, 从增加硅烷醇基的角度考虑, 该 pH 优选为 10~13, 更优选为 10~12。工序 2 是将工序 1 得到的氧化硅分散液的 pH 再调整为 1~6 从而得到研磨液组合物的工序, 从增加硅烷醇基的角度考虑, 该 pH 优选为 1~4, 更优选为 1~2。

另外, 作为减少硅烷醇基的方法, 例如可以列举出在氧化硅分散液中添加 NaCl、CaCl₂、MgCl₂、AlCl₃ 等金属盐或者加热氧化硅分散液的方法。

通过上述方法调制的研磨液组合物具有纳米划痕的降低效果特别优良的优点。

作为工序 1 使用的 pH 调节剂, 可以使用氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、羟胺等无机碱、有机碱。其中, 从减少纳米划痕的角度考虑, 优选的是无机碱, 更优选的是氨水、氢氧化钠、氢氧化钾, 进一步优选的是氢氧化钠、氢氧化钾。

另外, 作为工序 2 使用的 pH 调节剂, 可以使用无机酸、有机酸。其中, 从减少纳米划痕的角度考虑, 优选的是盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、多磷酸、羟基乙酸、草酸、柠檬酸、1-羟基亚乙基-1,1-二磷酸、氨基三(亚甲基磷酸)、亚乙基二胺四(亚甲基磷酸), 更优选的是盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、柠檬酸、1-羟基亚乙基-1,1-二磷酸。

作为本发明的工序 1 的 pH 调节方法, 为了抑制因 pH 升高而可能发生的胶体氧化硅的凝胶化, 优选一边搅拌氧化硅分散液, 一边在氧化硅分散液中添加 pH 调节剂。搅拌速度和 pH 调节剂的添加速度等操作条件可以进行调整以便使胶体氧化硅的凝胶化受到适当的抑制。工序 1 的 pH 调节完成后的氧化硅分散液, 从有效形成硅烷醇基从而减少

纳米划痕的角度考虑，优选尽可能快速地用于工序 2。

工序 2 的 pH 调节剂的添加优选在达到预定的 pH 后，继续搅拌一段时间，例如在 1 小时后，确认 pH 没有发生变化时结束。如果确认 pH 还在发生变化，则进一步添加 pH 调节剂而重复上述操作。

此外，上述研磨液组合物中各成分的浓度可以是该组合物制造时的浓度以及使用时的浓度之中的任一种。在多数情况下，研磨液组合物通常被制成浓缩液，然后在使用时将其稀释。

本发明的研磨液组合物的 pH，从提高研磨速度的角度以及减少纳米划痕的角度考虑，例如优选为 7 或以下，更优选为 5 或以下，再优选为 4 或以下，进一步优选为 3 或以下，更进一步优选为 2.5 或以下、再进一步优选为 2 或以下。

通过使用具有这样构成的研磨液组合物，可以得到纳米划痕极少的表面性状优良的精密部件基板。

本发明中所谓的纳米划痕是指深度为不小于 10 nm 但不足 100 nm、宽度不小于 5 nm 但不足 500 nm、长度为 100 μ m 或以上的基板表面的细微损伤。可通过原子力显微镜 (AFM) 将其检测出来，并可以用后述实施例中所述的目测检测装置“MicroMax”测定纳米划痕的根数以进行定量评价。

此外，作为表面光洁度的尺度的表面粗糙度，其评价方法并无限制，在本发明中，表面粗糙度用 AFM 的波长为 10 μ m 或以下的短波可测得的粗糙度来进行评价，并以粗糙度算术平均偏差值 (AFM-Ra) 来表示。具体地说，可以通过后述实施例中所述的方法来得到。

作为本发明中适于使用的被研磨基板的材质，例如可以列举出硅、铝、镍、钨、铜、钽、钛等金属或者类金属或者它们的合金，玻璃、玻璃化碳、无定形碳等玻璃状物质，氧化铝、二氧化硅、氮化硅、氮化钽、碳化钛等陶瓷材料，聚酰亚胺树脂等树脂等。其中，适用于含有铝、镍、钨、铜等金属及以这些金属为主成分的合金的被研磨基板。例如更适用于镀覆有 Ni-P 的铝合金基板以及晶化玻璃、强化玻璃等玻

璃基板，进一步适用于镀覆有 Ni-P 的铝合金基板。

对于被研磨基板的形状并无特别的限制，例如以圆盘状、平板状、厚板状、棱柱状等具有平面部分的形状、以及透镜等具有曲面部分的形状可使用本发明的研磨液组合物进行研磨。其中，特别优选对圆盘状的被研磨基板进行研磨。

本发明的研磨液组合物适用于精密部件基板的研磨。例如，适用于存储硬盘基板等的磁盘、光盘、磁光盘等记录介质的基板、光掩模基板、光学透镜、光学反射镜、光学棱镜、半导体基板等精密部件基板的研磨中。其中，由于本发明的研磨液组合物能够显著降低在高密度化、高度集成化方面具有重要影响的纳米划痕，因此更适用于存储硬盘基板等磁盘基板以及半导体基板的研磨，特别适用于磁盘用基板的研磨。

存储硬盘基板以及半导体基板的研磨在硅晶片(裸晶片)的研磨工序、嵌入金属线路的形成工序、层间绝缘膜的平坦化工序、嵌入金属线路的形成工序、嵌入电容的形成工序等工序中进行。

像上述那样通过使用本发明的研磨液组合物，可以显著减少基板的纳米划痕。因此，本发明涉及基板的纳米划痕的减少方法以及基板的制造方法。

本发明的基板的纳米划痕的减少方法或基板的制造方法，其具有研磨工序，在该研磨工序中，使用含有采用硅酸盐制造的、一次粒子的平均粒径不小于 1nm 且不足 40nm 的胶体氧化硅和水的研磨液组合物研磨被研磨基板，其中该胶体氧化硅表面的硅烷醇基密度被调整成相对于每 1g 胶体氧化硅为 0.06~0.3mmol。

作为该研磨工序，具体地说，可以列举出如下的研磨方法：用贴附有无纺布形式的有机高分子类研磨布等的研磨盘将基板夹住，向基板表面供给所述研磨液组合物并施加一定的载荷，同时使研磨盘或基板移动。作为研磨液组合物的硅烷醇基密度的测定方法以及调整方法，可以列举出前述的方法。另外，作为本工序的研磨液组合物的供给方

法，可以提供在供给至基板表面之前将各成分混合好的研磨液组合物，也可以例如将各成分的供给量调节好后分别供给，在基板表面上进行混合以便使各成分的含量达到所希望的量。

此外，研磨液组合物的供给速度、研磨载荷、研磨盘和基板的旋转速度等条件可以为公知的范围。

在进入本发明的基板的纳米划痕的减少方法或基板的制造方法所具有的研磨工序之前，基板的表面性状并无特别的限制，例如具有粗糙度算术平均偏差值(Ra)为1 nm 或以下的表面性状的基板是合适的。

上述研磨工序优选在多个研磨工序的第二个工序或后续的工序进行，更优选在最终研磨工序中进行。这时，为了避免前面工序的研磨材料以及研磨液组合物混入，也可以分别使用另外的研磨机，且在分别使用另外的研磨机时，优选在各个阶段将基板洗净。其中，对于研磨机并无特别的限定。

本发明的研磨液组合物在研磨工序中特别有效，而除此以外的研磨工序，同样也适用于例如抛光(lapping)工序等。

如上所述，使用本发明的研磨液组合物或者本发明的基板的制造方法所制造的基板，可以获得优良的表面光洁度，例如可以获得粗糙度算术平均偏差值(AFM-Ra)为0.3 nm 或以下，优选为0.2 nm 或以下，更优选为0.15 nm 或以下，进一步优选为0.13 nm 或以下的基板。

此外，所制造的基板是纳米划痕极少的基板，适用于磁盘基板和半导体基板。例如在存储硬盘基板的情况下，该基板可以达到这样的要求，即记录密度达120 G/英寸²，进而达160 G/英寸²，在半导体基板的情况下，该基板可以达到这样的要求，即线宽(wire width)为65 nm，进而为45 nm。

实施例

下面通过实施例更进一步记载并公开本发明的方案。这些实施例仅仅是本发明的例示，并不意味着对本发明的任何限定。

作为被研磨基板，预先用含有氧化铝研磨材料的研磨液对镀覆有 Ni-P 镀层的基板进行粗研磨，获得粗糙度算术平均偏差值 (AFM-Ra) 为 1 nm，厚度为 1.27 mm、外周为 $\phi 95$ mm 且内周为 $\phi 25$ mm 的铝合金基板，并用该铝合金基板进行了研磨评价。

实施例 1~9 以及比较例 1~4

如表 1 所示，将下列的胶体氧化硅料浆 A~F 用作胶体氧化硅，使用 60 重量%的 1-羟基亚乙基-1, 1-二磷酸 (HEDP) 水溶液、98 重量%的硫酸、和/或柠檬酸，以及将 35 重量%的过氧化氢水溶液用作其它组分，调制了研磨液组合物。此外，余量为离子交换水。

其中，胶体氧化硅料浆 A~F 分别为：胶体氧化硅料浆 A (杜邦公司制造，氧化硅浓度为 40 重量%的水分散液， $D_{90}/D_{50}=1.3$)，

胶体氧化硅料浆 B (杜邦公司制造，氧化硅浓度为 40 重量%的水分散液， $D_{90}/D_{50}=1.4$)，

胶体氧化硅料浆 C (杜邦公司制造，氧化硅浓度为 40 重量%的水分散液， $D_{90}/D_{50}=1.4$)，

胶体氧化硅料浆 D (触媒化成工业公司制造，氧化硅浓度为 40 重量%的水分散液， $D_{90}/D_{50}=1.1$)，

胶体氧化硅料浆 E (杜邦公司制造，氧化硅浓度为 40 重量%的水分散液， $D_{90}/D_{50}=1.2$)，

胶体氧化硅料浆 F (扶桑化学工业公司制造，氧化硅浓度为 13 重量%的水分散液， $D_{90}/D_{50}=1.1$)，

胶体氧化硅料浆 G (杜邦公司制造，氧化硅浓度为 50 重量%的水分散液， $D_{90}/D_{50}=2.5$)。

另一方面，如表 1 所示，将热解法氧化硅料浆 A (日本 Aerosil 公司制造， $D_{90}/D_{50}=1.1$) 用作热解法氧化硅，并使用 60 重量%的 HEDP 水溶液调制了研磨液组合物。此外，余量为离子交换水。

另外，胶体氧化硅料浆 A~E 以及 G 用硅酸盐法获得，胶体氧化

硅料浆 F 用烷氧基硅烷法获得，热解法氧化硅料浆 A 用干法获得。

实施例 1~9 以及比较例 1、3、4 的各组分混合的顺序为：将 HEDP 与硫酸或柠檬酸用水稀释获得水溶液，在该水溶液中加入过氧化氢水溶液，接着加入其余的成分并混合，之后，在搅拌下将其缓慢地加入到胶体氧化硅料浆中，这样研磨液组合物的调制即告完成。

另一方面，比较例 2 的各组分混合的顺序为：将 60 重量%的 HEDP 水溶液用作为余部的离子交换水的一半进一步稀释获得水溶液，然后在搅拌下将该水溶液缓慢地加入到用另一半的离子交换水分散的热解法氧化硅料浆 A 中，这样研磨液组合物的调制即告完成。

实施例 10

在搅拌下将 1N 的氢氧化钠水溶液（Sigma-Aldrich Japan 制造，factor 0.999）以不会引起胶体氧化硅凝胶化的方式滴加到胶体氧化硅料浆 B 中，从而调制出 pH 为 10.0 的氧化硅分散液（工序 1）。一边搅拌该氧化硅分散液，一边添加表 1 所示的预定量的 60 重量%的 HEDP 水溶液、98 重量%的硫酸和离子交换水的混合物，便得到 pH 为 1.5 的研磨液组合物（工序 2）。

实施例 11

用与实施例 10 同样的方法制得研磨液组合物，所不同的是：将氧化硅分散液的 pH 调节为 12.0。

实施例 12

用与实施例 10 同样的方法制得研磨液组合物，所不同的是：用胶体氧化硅料浆 G 代替了胶体氧化硅料浆 B。

实施例 13

用与实施例 10 同样的方法制得研磨液组合物，所不同的是：用胶体氧化硅料浆 G 代替了胶体氧化硅料浆 B，并将氧化硅分散液的 pH 调节为 12.0。

对于实施例 1~13 以及比较例 1~4 所制得的研磨液组合物, 用如下的方法就硅烷醇基密度、研磨速度、纳米划痕以及 AFM-Ra 进行了测定和评价。所得结果如表 2 所示。另外, 来源于胶体氧化硅的金属元素的含量、氧化硅一次粒子的平均粒径、研磨液组合物中的金属元素的含量也如表 2 所示。

1. 硅烷醇基密度的测定条件

- 电位差测定装置: 京都电子公司制造, 电位差自动滴定装置“AT-310J”
- 滴定试剂: 0.01N 盐酸水溶液
- 滴定试剂的滴下速度: 0.03ml/分
- 测定试料: 将实施例 1~13 或比较例 1~4 的研磨液组合物用离子交换水进行稀释, 以便使之具有 0.2 重量%的氧化硅浓度, 稀释后的稀释物作为测定试料加以使用。

2. 研磨条件

- 研磨试验机: SPEED FAM 公司制造, 9B 型双面研磨机
- 研磨布: FUJIBO 公司制造, 研磨用垫(厚度为 0.9mm, 开孔直径为 30 μ m)
- 研磨盘的旋转速度: 32.5 r/min
- 研磨液组合物的供给速度: 100 ml/min
- 研磨时间: 4min
- 研磨载荷: 7.8 kPa
- 研磨的基板的块数: 10 块

3. 研磨速度的测定条件

通过将研磨试验前后的基板的重量差(g)除以 Ni-P 的密度(8.4 g/cm³)、再除以基板的表面积(131.9 cm²)和研磨时间, 计算得出每单位时间内的基板的两面研磨量, 从而获得了研磨速度。

4. 纳米划痕的测定条件

- 测试仪器：VISION PSYTEC 公司制造，“MicroMax VMX-2100 CSP”
- 光源：2S λ (250 W)以及 3P λ (250 W)均为 100%
- 倾角：-6°
- 倍率：最大(视角范围：总面积的 1/120)
- 观察范围：整个面积(外周 ϕ 95 mm 且内周 ϕ 25 mm 的基板)
- 光圈 (iris)：槽口 (notch)
- 评价：在经研磨试验机研磨的 10 块基板中，随机选取 4 块，将这 4 块基板的每一块的二个面所存在的纳米划痕总数(根)除以 8，算出每个基板面的纳米划痕数 (根/面)。另外，表中所述的纳米划痕的评价是以相对于比较例 1 的纳米划痕数 (240 根/面) 的相对评价方式进行的。

5. AFM-Ra 的测定条件

- 测试仪器：Veeco 公司制造，“TM-M5E”
- 模式：非接触
- 扫描速度：1.0 Hz
- 扫描面积：10×10 μ m
- 评价：测量内周和外周之间的中心上分别间隔 120° 的 3 个点，该测量在基板的两面进行，求出总计 6 个点的平均值。

6. 金属元素含量的测定

加热并煅烧研磨液组合物、氧化硅料浆或氧化硅，之后，添加氢氟酸水溶液进一步进行加热分解。将所形成的残渣溶解在水中，通过 ICP (高频感应耦合等离子体) 发射光谱分析法对金属元素进行定量。

7. 氧化硅的一次粒子的平均粒径

将用于调制研磨液组合物的料浆状氧化硅粒子用作试料，通过日本电子公司制造的透射式电子显微镜“JEM-2000 FX”(80 kV, 1~5万倍)，按照该显微镜厂家附带的说明书观察试料，拍摄了 TEM 图像。用扫描仪将该图像以图像数据的形式输入到个人计算机中，使用分析软件“WinROOF”(销售商：三谷商事)求出每个氧化硅粒子的当量圆直径，将其作为直径，分析了 2500 个或更多的氧化硅粒子数据，之后，以此为基础，作为具有该直径的球，用电子制表软件“EXCEL”(微软公司制造)由粒子直径换算为粒子体积。

以这样得到的氧化硅粒子的粒径分布数据为基础，将全部粒子中的某一粒径的粒子所占的比例(体积基准%)表示为从小粒径一侧开始的累积频度，便得到累计体积频度(%)，求出该值达到 50%时的粒径(D50)，并将该值作为一次粒子的平均粒径。在此，一个一次粒子的粒径采用的是 2 轴平均(长轴和短轴的平均)粒径。

表 1

		研磨液组合物的组成 (重量%) ¹⁾											pH	
		氧化硅												其它成分
		硅酸盐法						干法		酸				
浆	胶体二氧化硅 A 浆	胶体二氧化硅 B 浆	胶体二氧化硅 C 浆	胶体二氧化硅 D 浆	胶体二氧化硅 E 浆	胶体二氧化硅 F 浆	热解法氧化硅料 A	HEDP	柠檬酸	无机酸	其它成分			
实施例 1	7								2				1.5	
实施例 2		7							0.13		0.55		1.5	
实施例 3		7							2				1.5	
实施例 4			7						2			0.6	1.5	
实施例 5			7						2				1.5	
实施例 6	7									0.67			1.5	
实施例 7							7		0.13		0.55		1.5	
实施例 8							7		0.24				3	
实施例 9							7		0.18				5	
实施例 10		7							0.13		0.55		1.5	
实施例 11		7							0.13		0.55		1.5	
实施例 12							7		0.13		0.55		1.5	
实施例 13							7		0.13		0.55		1.5	
比较例 1								7	2				1.5	
比较例 2								7	2				1.5	
比较例 3				7					2				1.5	
比较例 4					7				2				1.5	

¹⁾余部为离子交换水

表 2

	硅烷醇基密度 (mmol/g)	研磨液组合物中金属元素的含量(重量%)	来源于胶体氧化硅的金属元素的含量(重量%)		氧化硅 1 次粒子的平均粒径 (nm)	纳米划痕 (相对值)	AFM-Ra (nm)	研磨速度 ($\mu\text{m}/\text{min}$)
			全部金属	Na和K的合计				
实施例 1	0.17	0.035	0.035	0.03	22	0.17	0.16	0.14
实施例 2	0.08	0.025	0.025	0.02	19	0.5	0.13	0.14
实施例 3	0.08	0.025	0.025	0.022	19	0.5	0.13	0.14
实施例 4	0.08	0.025	0.025	0.022	15	0.67	0.12	0.15
实施例 5	0.08	0.025	0.025	0.022	15	0.67	0.12	0.13
实施例 6	0.17	0.035	0.035	0.03	22	0.17	0.15	0.14
实施例 7	0.10	0.021	0.021	0.017	28	0.22	0.18	0.25
实施例 8	0.10	0.021	0.021	0.017	28	0.37	0.18	0.17
实施例 9	0.10	0.021	0.021	0.017	28	0.85	0.18	0.1
实施例 10	0.10	0.039	0.025	0.02	19	0.41	0.13	0.14
实施例 11	0.17	0.078	0.025	0.02	19	0.34	0.13	0.14
实施例 12	0.12	0.035	0.021	0.017	28	0.08	0.18	0.25
实施例 13	0.21	0.068	0.021	0.017	28	0.15	0.18	0.25
比较例 1	0.08	<0.001	<0.001	<0.001	15	1	0.13	0.07
比较例 2	0.005	<0.001	<0.001 ¹⁾	<0.001 ¹⁾	15	30.8	0.45	0.02
比较例 3	0.04	0.020	0.020	0.018	15	10.4	0.12	0.13
比较例 4	1.02	0.010	0.010	0.005	15	12.5	0.32	0.14

¹⁾来源于热解法氧化硅

从表 2 所示的结果可知：使用实施例 1~13 的研磨液组合物进行研磨而得到的基板与比较例 1~4 的基板相比，纳米划痕的产生受到抑制，且表面粗糙度得以降低。

本发明的研磨液组合物适用于精密部件基板、例如磁盘、光盘、磁光盘等记录介质的基板、光掩模基板、光学透镜、光学反射镜、光学棱镜、半导体基板等精密部件基板的研磨。

因此，对于以上所说明的本发明，通过多种可变化的方法得到相同的内容是显而易见的。该变化并不认为是脱离了本发明的目的和范围，且对本领域技术人员来说是显而易见的这类变化全部包括在以下的权利要求书中。