(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 3 月 30 日(30.03.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/051629 A1

(51) 国際特許分類:
C09K 3/14 (2006.01) *C01F 17/00* (2006.01)
B24B 37/00 (2012.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/073486

(22) 国際出願日: 2016 年 8 月 9 日(09.08.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-187767 2015 年 9 月 25 日(25.09.2015) JP

(71) 出願人: 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 増田　知之(MASUDA, Tomoyuki); 〒9318577 富山県富山市西宮町３番１号　昭和電工セラミックス株式会社　富山工場内 Toyama (JP). 三枝　浩(SAEGUSA, Hiroshi); 〒9318577 富山県富山市西宮町３番１号　昭和電工セラミックス株式会社　富山工場内 Toyama (JP).

(74) 代理人: 大谷　保(OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号　虎ノ門ＥＳビル７階　特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).

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

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: CERIUIM-BASED ABRASIVE MATERIAL AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : セリウム系研磨材及びその製造方法

(57) **Abstract**: Provided are: a cerium-based abrasive material which is inexpensive and has excellent production efficiency and which, when used in polishing the surface of, for example, a glass substrate, has a high polishing rate and is effective in inhibiting the surface being polished from having surface defects such as scratches or pits or from suffering adhesion of abrasive-material grains; and a process for producing the abrasive material. The cerium-based abrasive material comprises cubic composite rare-earth oxides and composite rare-earth oxyfluorides, wherein all the rare-earth elements are contained in an amount of 95.0-99.5 mass% in terms of oxide amount, the contents of cerium, lanthanium, and neodymium being 54.5-95.0 mass%, 4.5-45.0 mass%, and 0.5-2.0 mass%, respectively, in terms of oxide amount with respect to all the rare-earth elements in terms of oxide amount. The abrasive material further contains fluorine atoms in an amount of 0.5-4.0 mass% and contains sodium atoms in an amount of 0.001-0.50 mass% with respect to all the rare-earth elements in terms of oxide amount.

(57) 要約: ガラス基板等の表面研磨において、研磨速度が高く、しかも、研磨面におけるスクラッチやピット等の表面欠陥の発生及び研磨材粒子の付着を抑制することができる、低コストかつ生産効率に優れたセリウム系研磨材及びその製造方法を提供する。　立方晶複合酸化希土及び複合酸フッ化希土を含み、全希土類元素を酸化物換算で９５．０～９９．５質量%含有し、前記全希土類元素の酸化物換算量に対して、セリウムを酸化物換算量で５４．５～９５．０質量%、ランタンを酸化物換算量で４．５～４５．０質量%、ネオジムを酸化物換算量で０．５～２．０質量%含有し、フッ素原子を０．５～４．０質量%含有し、前記全希土類元素の酸化物換算量に対して、ナトリウム原子を０．００１～０．５０質量%含有する、セリウム系研磨材、及びその製造方法。

WO 2017/051629 A1

明　細　書

発明の名称 ： セリウム系研磨材及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、液晶パネル、ハードディスク、特定周波数カット用フィルター等に使用されるガラス基板、光学レンズ用ガラス基板等のガラス材の研磨に用いられるセリウム系研磨材及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] ガラス材料は、様々な用途に用いられており、その用途によっては表面研磨が必要となる場合がある。例えば、光学レンズにおいては、鏡面仕上げが要求される。また、光ディスクや磁気ディスク用のガラス基板、薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）型や超ねじれネマティック（ＳＴＮ）型の液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）等に用いられるガラス基板、液晶テレビ用カラーフィルター、大規模集積回路（ＬＳＩ）フォトマスク用ガラス基板等においては、表面粗さが小さく、高い平坦性を有していること、さらに、無欠陥であることが要求され、より高精度な表面研磨が求められている。

[0003] このようなガラスの表面研磨には、従来から、セリウム系研磨材が用いられている。セリウム系研磨材においては、研磨力を高めるために、一般に、数％程度のフッ素原子を含有させる。

セリウム系研磨材の研磨機構の詳細は明らかではないが、酸化セリウム粒子自体の硬さに起因するメカニカル効果と、含有されるフッ素によるケミカル効果の複合作用によって、研磨加工が促進されることが確認されている。また、フッ素は、研磨材製造時に既に被焼成物原料に含有された状態で焼成されることにより、研磨材の構成粒子の焼結が適度に促進され、高い研磨力を発揮することが知られている。

[0004] しかしながら、近年、ガラス基板に求められる表面精度はより厳しくなっており、セリウム系研磨材に対しても、研磨面にスクラッチやピット、研磨材粒子の付着等の表面欠陥を生じさせず、しかも、高い研磨速度が求められ

ている。

[0005] これに対しては、例えば、特許文献１には、環境への配慮の観点から、フッ素原子の含有量を低減させる一方で、全希土類元素の酸化物換算量（ＴＲＥＯ）に対して、アルカリ金属を０．０１～３．０質量%、塩素濃度を０．３質量%以下とすることにより、研磨力及び研磨精度の改善を図ることが提案されている。

また、特許文献２には、フッ素原子を含有させるとともに、セリウム以外のネオジムやプラセオジム等の希土類元素の酸化物の割合を制御し、希土類元素が実質的にセリウムとランタンである２成分系のセリウム系研磨材が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００６－１２４５６６号公報

特許文献2：特開２０１２－６６３７０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記特許文献１に記載されたセリウム系研磨材においては、フッ素をほとんど含有しないことにより、研磨面におけるスクラッチの発生を低減することができるものの、該研磨材中の酸化ランタンとフッ素が反応して生成するオキシフッ化ランタン（ＬａＯＦ）が不十分となる。このため、研磨面に研磨材粒子が付着しやすくなり、また、より多くのフッ素を含有する場合と同等程度の研磨速度を確保することは難しい。また、フッ素の含有量が少ないと、研磨材原料の焼成工程において、低温では原料粒子が焼結しにくくなり、高い研磨速度を確保するためには、焼成温度をより高くする必要があり、製造時のエネルギーコストが高くなる。

[0008] 一方、上記特許文献２に記載されたセリウム系研磨材は、フッ素原子の含有量が５．０～１５．０質量%と多い。このため、研磨面に研磨材粒子が付

着しにくくなるものの、研磨材原料の焼成工程において、原料粒子の焼結の促進が著しく、異常粒成長により、研磨面にスクラッチやピット等の表面欠陥を生じさせやすくなる。

[0009] このように、従来のセリウム系研磨材は、フッ素原子の含有量を多くすれば、高い研磨速度を確保することができるが、研磨面にスクラッチが発生しやすくなり、一方、フッ素原子の含有量を少なくすると、研磨面に研磨材粒子が付着しやすくなり、高い研磨速度を確保することができないという課題を有していた。

[0010] 本発明は、上記技術的課題を解決するためになされたものであり、ガラス基板等の表面研磨において、研磨速度が高く、しかも、研磨面におけるスクラッチやピット等の表面欠陥の発生及び研磨材粒子の付着を抑制することができる、低コストかつ生産効率に優れたセリウム系研磨材及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、セリウム系研磨材において、希土類元素のセリウム、ランタン及びネオジムの含有量比、並びにフッ素原子及びナトリウム原子の含有量の研磨特性への影響に着目し、特定の範囲の含有量において、研磨速度及び表面精度はもちろん、セリウム系研磨材の生産効率を向上させることができることを見出したことに基づくものである。

[0012] すなわち、本発明は、以下の［１］～［６］を提供するものである。

［１］立方晶複合酸化希土及び複合酸フッ化希土を含み、全希土類元素を酸化物換算で９５．０～９９．５質量％含有し、前記全希土類元素の酸化物換算量に対して、セリウムを酸化物換算量で５４．５～９５．０質量％、ランタンを酸化物換算量で４．５～４５．０質量％、ネオジムを酸化物換算量で０．５～２．０質量％含有し、フッ素原子を０．５～４．０質量％含有し、前記全希土類元素の酸化物換算量に対して、ナトリウム原子を０．００１～０．５０質量％含有する、セリウム系研磨材。

［２］ＣｕＫα線を用いたＸ線回折測定における、前記立方晶複合酸化希土

のメインピークの強度に対する酸フッ化希土のメインピークの強度の比が０．０１～０．５０である、上記［１］に記載のセリウム系研磨材。

[0013] ［３］上記［１］又は［２］に記載のセリウム系研磨材を製造する方法であって、セリウム、ランタン及びネオジムを含有する混合軽希土化合物を、５００～１１００℃で焼成して混合酸化希土とし、前記混合酸化希土にセリウム、ランタン及びネオジムを含有するフッ化希土を添加して、粉砕及び焼成する工程を含み、前記焼成よりも前にナトリウム化合物を添加する、セリウム系研磨材の製造方法。

［４］前記フッ化希土が、前記混合軽希土化合物にフッ化物を添加して４００℃以下で熱処理して得られたものである、上記［３］に記載のセリウム系研磨材の製造方法。

［５］前記混合酸化希土と、添加する前記フッ化希土との混合質量比が、９９：１～６５：３５である、上記［３］又は［４］に記載のセリウム系研磨材の製造方法。

［６］前記ナトリウム化合物が、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、シュウ酸ナトリウム及びポリアクリル酸ナトリウムからなる群のうちから選ばれる少なくとも１種のナトリウム塩である、上記［３］～［５］のいずれか１項に記載のセリウム系研磨材の製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明のセリウム系研磨材によれば、ガラス基板等の表面研磨において、研磨速度が高く、しかも、研磨面におけるスクラッチやピット等の表面欠陥の発生及び研磨材粒子の付着が抑制された高品質な研磨面を得ることができる。

また、本発明の製造方法によれば、前記セリウム系研磨材を低コストかつ優れた生産効率で製造することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例２のセリウム系研磨材のＸ線回折スペクトルを示す。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明を詳細に説明する。

［セリウム系研磨材］

本発明のセリウム系研磨材は、立方晶複合酸化希土及び複合酸フッ化希土を含むものである。そして、全希土類元素の酸化物換算量（ＴＲＥＯ）が９５．０～９９．５質量％であり、前記ＴＲＥＯに対して、セリウムを酸化物換算量で５４．５～９５．０質量％、ランタンを酸化物換算量で４．５～４５．０質量％、ネオジムを酸化物換算量で０．５～２．０質量％含有している。さらに、フッ素原子を０．５～４．０質量％、前記ＴＲＥＯに対して、ナトリウム原子を０．００１～０．５０質量％含有している。

なお、ＴＲＥＯは、シュウ酸塩沈殿、焼成及び重量法により測定され、具体的には、後述する実施例に記載の方法により測定される。

また、希土類元素の含有量は、誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）分析や蛍光Ｘ線分析等の機器分析により測定することができる。本発明においては、ＩＣＰ分析による測定値から、希土類元素を酸化物として換算した値を酸化物換算量とする。

[0017] 本発明のセリウム系研磨材は、上記のように、所定割合でセリウム、ランタン及びネオジムを含有し、さらに、所定量のナトリウム原子を含有するものであることにより、フッ素原子含有量が比較的少なくても、高い研磨速度を維持することができ、かつ、ガラス等の研磨面におけるスクラッチやピット等の表面欠陥の発生及び研磨材粒子の付着を抑制することができ、高品質な研磨面を得ることができる。

[0018] 本発明のセリウム系研磨材は、実質的に立方晶複合酸化希土及び複合酸フッ化希土からなるものである。

ここで、立方晶複合酸化希土とは、希土類元素をＲＥで表すと、例えば、RE_2O_3のように示される酸化物である。また、複合酸フッ化希土とは、例えば、ＲＥＯＦ・ＲＥＯのように示されるフッ素含有化合物である。

本発明のセリウム系研磨材は、実質的にこれらの化合物から構成される。

「実質的に」とは、該研磨材の結晶構造が、基本的に立方晶複合酸化希土及び複合酸フッ化希土から構成されており、Ｘ線回折測定において、これらの化合物以外の結晶ピークはほぼ検出されないことを意味する。ただし、前記結晶ピークには、該研磨材中の希土類元素化合物以外の添加剤等の添加に起因する結晶ピークは含めないものとする。

[0019] 前記セリウム系研磨材は、ＴＲＥＯが９５．０～９９．５質量％であり、好ましくは９５．２～９９．３質量％、より好ましくは９５．５～９９．０質量％である。

ＴＲＥＯが９５．０質量％未満である場合、研磨に寄与しない粒子が多くなり、研磨速度が低くなったり、研磨面におけるスクラッチ発生の原因となる。また、９９．５質量％を超えると、相対的にフッ素原子及びナトリウム原子の含有量が少なくなり、これらの成分による高い研磨速度の維持、研磨面の表面欠陥の抑制等の効果が得られない。

[0020] また、セリウムの含有量が、酸化物換算量で前記ＴＲＥＯに対して５４．５～９５．０質量％であり、好ましくは５８．０～９５．０質量％、より好ましくは６０．０～９２．０質量％である。

前記含有量が５４．５質量％未満である場合、研磨に寄与しない粒子が多くなり、研磨速度が低くなったり、研磨面におけるスクラッチ発生の原因となる。また、９５．０質量％を超えると、相対的に他の希土類元素の含有量が少なくなり、研磨面の表面欠陥の抑制等の効果が十分に得られない。

[0021] ランタンの含有量は、酸化物換算量で前記ＴＲＥＯに対して４．５～４５．０質量％であり、好ましくは６．０～４０．０質量％、より好ましくは９．０～３５．０質量％である。また、ネオジムの含有量は、酸化物換算量で前記ＴＲＥＯに対して０．５～２．０質量％であり、好ましくは０．５～１．５質量％、より好ましくは０．５～１．０質量％である。

ランタン及びネオジムの各含有量が上記範囲未満の場合、研磨面にスクラッチが発生しやすくなり、上記範囲を超える場合、研磨速度が低くなりやすい傾向にある。

[0022] また、前記セリウム系研磨材中のフッ素原子の含有量は、０．５～４．０質量％の範囲内であり、好ましくは０．７～４．０質量％、より好ましくは０．９～４．０質量％である。

前記含有量が０．５質量％未満の場合、研磨速度が低くなり、４．０質量％を超える場合、研磨材粒子の焼結が促進され、研磨面にスクラッチが発生しやすくなる。

[0023] さらに、ナトリウム原子の含有量は、前記ＴＲＥＯに対して０．００１～０．５０質量％であり、好ましくは０．００２～０．４０質量％であり、より好ましくは０．００５～０．３０質量％である。

前記含有量が０．００１質量％未満の場合、研磨速度が低くなり、また、研磨面に研磨材粒子が付着しやすくなる。また、０．５０質量％を超える場合、研磨材粒子の焼結が促進され、研磨速度は高くなるが、研磨面にスクラッチが発生しやすくなる。

[0024] 前記セリウム系研磨材は、Ｘ線回折測定を行った場合の立方晶複合酸化希土に起因するメインピーク（２θ）が２８．０°以上に位置することが好ましい。前記メインピーク位置がこのような範囲であることにより、研磨速度が高くなり、研磨面にスクラッチが発生しにくくなる傾向にある。

前記Ｘ線回折測定は、Ｘ線回折測定装置（株式会社理学製）で、Ｘ線管球（Ｃｕ陽極）、Ｎｉ箔フィルターを用いて、ＣｕＫα線、Ｘ線発生電圧４０ｋＶ、電流３０ｍＡ、スキャンスピード４．０°／分、測定ステップ０．０２°／分、発散スリット及び散乱スリット１°、受光スリット０．３ｍｍの条件にて測定した値である。

[0025] 前記Ｘ線回折測定において、立方晶複合酸化希土のメインピークの強度に対する酸フッ化希土のメインピークの強度の比が０．０１～０．５０であることが好ましく、より好ましくは０．０５～０．４０、さらに好ましくは０．０６～０．３４の範囲内である。

ここで、ピークの強度とは、回折強度の最大値を意味する。前記セリウム系研磨材における酸フッ化希土のメインピーク（２θ）位置は２６．７°前

後である。

メインピークの強度比が上記範囲内であれば、セリウム系研磨材中の酸化ランタンに起因する研磨速度の低下や研磨面における表面欠陥の発生が十分に抑制される。

[0026] 前記セリウム系研磨材の比表面積は、２．０～８．０ｍ^2／ｇであることが好ましく、より好ましくは２．５～８．０ｍ^2／ｇ、さらに好ましくは２．７～８．０ｍ^2／ｇである。比表面積はＢＥＴ法により測定される。

比表面積が２．０ｍ／ｇ^{2}以上であれば、研磨面におけるスクラッチの発生が抑制され、８．０ｍ^2／ｇ以下であれば、十分に高い研磨速度を維持することができる。

[0027] また、前記セリウム系研磨材の平均粒径Ｄ５０は、研磨対象や研磨条件等にもよるが、０．５～３．０μｍであることが好ましく、より好ましくは０．７～２．０μｍ、さらに好ましくは０．８～１．７μｍである。

なお、本発明で言う平均粒径Ｄ５０は、粒度分布測定装置（コールターマルチサイザー；ベックマン・コールター株式会社製）を用いて３０μｍアパチャーチューブで測定された、体積分布５０％累積値における粒子径に相当するものである。

[0028] 本発明のセリウム系研磨材は、通常、粉末状で取り扱われるが、研磨時には、例えば、水等の分散媒に分散させて、スラリーの状態で使用される。スラリー中の研磨材の分散濃度は、研磨対象や研磨条件等によって適宜調整されるが、通常、１．０～３０．０質量％である。

スラリーの分散媒としては、水や水溶性有機溶媒が好適に用いられ、通常、水が使用される。水溶性有機溶媒としては、アルコール、多価アルコール、アセトン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

[0029] また、前記スラリーには、必要に応じて、分散性向上、沈降防止、安定性向上及び作業性向上等のため、エチレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコール類；トリポリリン酸、ヘキサメタリン酸塩等のリン酸塩；ポリアクリル酸塩等の高分子分散剤、メチルセルロース、カルボキシメチル

セルロース等のセルロースエーテル類、ポリビニルアルコール等の水溶性高分子を添加してもよい。これらの各添加量は、該セリウム系研磨材のスラリー中の固形分質量に対して、通常、０．０５～２０質量％であり、好ましくは０．１～１５質量％、より好ましくは０．１～１０質量％である。

[0030] 本発明のセリウム系研磨材は、特に、光ディスクや磁気ディスク用のガラス基板、液晶ディスプレイ用のガラス基板、カラーフィルターやフォトマスク用のガラス基板、光学レンズ用のガラス基板等、各種ガラス材及びガラス製品の仕上げ研磨に好適に用いられる。

本発明のセリウム系研磨材を用いて研磨されたガラス基板等は、研磨面へのスクラッチやピット等の表面欠陥の発生及び研磨材粒子の付着が抑制され、高品質な研磨面が得られる。

[0031] ［セリウム系研磨材の製造方法］

本発明のセリウム系研磨材の製造方法は、上記のようなセリウム系研磨材を製造する方法であって、セリウム、ランタン及びネオジムを含有する混合軽希土化合物を、５００～１１００℃で焼成して混合酸化希土とし、前記混合酸化希土にセリウム、ランタン及びネオジムを含有するフッ化希土を添加して、粉砕及び焼成する工程を含み、前記焼成よりも前にナトリウム化合物を添加することを特徴とするものである。

ナトリウム化合物の添加混合は、焼成する前であればいつでもよく、混合酸化希土にフッ化希土を添加する際でも、ナトリウム化合物以外の被焼成物原料を粉砕した後でも、粉砕時でも、焼成直前でもよい。このようなナトリウム化合物の焼成より前における添加により、上述した本発明のセリウム系研磨材を効率的に製造することができる。

[0032] 具体的には、セリウム、ランタン及びネオジムを含有する混合軽希土化合物を５００～１１００℃で焼成して混合酸化希土とする工程（１）と、前記混合酸化希土に、セリウム、ランタン及びネオジムを含有するフッ化希土を添加して湿式粉砕し、これにナトリウム化合物を添加混合して被焼成物原料を調製する工程（２）と、前記被焼成物原料を乾燥した後、焼成し、解砕し

、分級する工程（３）を経ることにより製造することが好ましい。

以下、各工程を順に説明する。

[0033]（工程（１））

まず、セリウム、ランタン及びネオジムを含有する混合軽希土化合物を５００～１１００℃で焼成して混合酸化希土とする。

ここで、「混合軽希土化合物」とは、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び放射性物質等の非希土類成分（不純物質）、及び中重希土の含有量が低減されたセリウムを主成分とする混合炭酸希土、混合シュウ酸希土や混合水酸化希土等を言う。

[0034] 前記混合軽希土化合物を得るための方法は特に限定されるものではないが、希土類元素を含む鉱石から希土類元素以外の不純物質及び中重希土を化学的に分離除去することにより得ることが好ましい。

希土類元素を含む鉱石としては、天然に存在する、軽希土類元素であるセリウム、ランタン、ネオジム及びプラセオジムを多く含む、バストネサイトやモナザイト等の希土精鉱が好適に用いられる。このような原料鉱石から、不純物質及び中重希土を化学的に分離除去し、これらの含有量が低減されたセリウムを主成分とする混合炭酸希土、混合シュウ酸希土や混合水酸化希土等の混合軽希土化合物を得る。

ここで、「中重希土」とは、プロメチウム（Ｐｍ）より原子番号が大きい希土類を言うものとする。また、「セリウムを主成分とする」とは、希土類元素のうちセリウムの含有量が最も多く、酸化物換算量でＴＲＥＯに対して４０質量％以上、より好ましくは５０質量％以上、さらに好ましくは６０質量％以上であることを意味する。

[0035] 不純物質を化学的に分離除去する方法としては、硫酸培焼が一般的な方法である。硫酸培焼は、粉砕された前記原料鉱石を硫酸とともに焙焼して硫酸塩を生成し、この硫酸塩を水に溶解して不純物質を不溶物として除去する方法である。

中重希土を化学的に分離除去する方法としては、溶媒抽出法が一般的であ

る。具体的には、上記のようにして原料鉱石から不純物質を分離除去した後、水酸化ナトリウム等のアルカリにより混合水酸化希土とし、これを塩酸で溶解して混合塩化希土水溶液として、有機溶媒を用いて溶媒抽出することにより中重希土を除去する。なお、この溶媒抽出において、必要に応じて、抽出の程度や添加剤等の使用等の公知の方法によって、セリウム、ランタン及びネオジムの含有量を調整することができる。

このようにして不純物質及び中重希土を分離除去することにより、混合軽希土化合物が得られるが、混合酸化希土の原料とする混合軽希土化合物は、前記分離除去の処理後、炭酸ナトリウムや重炭酸アンモニウム、シュウ酸等により炭酸塩又はシュウ酸塩とした混合炭酸希土又は混合シュウ酸希土を含んでいてもよい。また、不純物質及び中重希土を分離除去とは、混合軽希土化合物中の不純物質の含有量が１質量％以下、中重希土の含有量が酸化物換算で１質量％以下にまで低減されていればよい。

[0036] 混合軽希土化合物は、例えば、混合炭酸希土である場合、ＴＲＥＯが４５～５５質量％であり、前記ＴＲＥＯに対して、セリウムの含有量が酸化物換算量で５４．５～９５．０質量％、ランタンの含有量が酸化物換算量で４．５～４５．０質量％、ネオジムの含有量が酸化物換量算で０．５～２．０質量％であり、炭酸を除く非希土類成分の含有量は０．５質量％以下であり、残りは炭酸であることが好ましい。

[0037] 前記混合軽希土化合物を５００～１１００℃で焼成して混合酸化希土とする。

このように、混合酸化希土は、前記混合軽希土化合物を上記範囲内の温度で焼成して酸化物とすることにより得ることができる。

焼成温度は、混合希土化合物の組成に応じて適宜調整されるが、好ましくは６００～１０００℃、より好ましくは７００～９００℃である。焼成時間は、０．５～２４時間であることが好ましく、より好ましくは１～１２時間、さらに好ましくは１．５～５時間である。

[0038] （工程（２））

工程（１）で得られた混合酸化希土に、セリウム、ランタン及びネオジムを含有するフッ化希土を添加して湿式粉砕し、これにナトリウム化合物を添加混合して被焼成物原料を調製する。

[0039] 粉砕される混合物は、混合酸化希土を主原料、フッ化希土を副原料とし、これらを所定の割合で含有するものであることが好ましい。混合酸化希土とフッ化希土の混合比は、製造するセリウム系研磨材に要求されるフッ素原子含有量に応じて適宜決定される。すなわち、フッ化希土の混合比を変更することにより、セリウム系研磨材中のフッ素原子含有量を容易に調整することができる。また、製造するセリウム系研磨材中に未反応のままのフッ化希土が残留すると硬い粒子となり、研磨面におけるスクラッチの原因となるおそれがあるため、フッ化希土の混合比は混合酸化希土よりも少ないことが好ましい。このような観点から、混合酸化希土とフッ化希土の混合比は、質量比で９９：１～６５：３５であることが好ましく、より好ましくは９７：３～７７：２３、さらに好ましくは９５：５～８１：１９である。

[0040] フッ化希土は、セリウムを主成分とするものであることが好ましく、また、ＴＲＥＯが６０～９０質量％であることが好ましく、より好ましくは６５～８８質量％、さらに好ましくは７５～８５質量％である。また、フッ素原子含有量は２０～３０質量％であることが好ましく、より好ましくは２２～２９質量％、さらに好ましくは２５～２８質量％である。

また、このようなフッ化希土は、前記混合軽希土化合物に、フッ酸、フッ化アンモニウム又は酸性フッ化アンモニウム等のフッ化物をフッ素源として添加し、４００℃以下で熱処理することにより得ることができる。

上記範囲内の温度で熱処理したフッ化希土によれば、該フッ化希土中のフッ素と、フッ化希土と混合される混合酸化希土との反応性が良好となり、フッ化希土の硬い粒子の残留が抑制されるため好ましい。

[0041] また、前記混合物は、混合酸化希土及びフッ化希土以外に、セリウム、ランタン及びネオジムを含有する混合炭酸希土を添加してもよい。

[0042] 湿式粉砕は、混合酸化希土とフッ化希土とを均等に混合粉砕する観点から

、湿式ボールミル等の媒体ミルを用いて行うことが好ましい。分散媒としては、水が好適に用いられる。これにより、混合スラリーが得られる。

前記混合物の湿式粉砕後の粒子径は、後の工程での取り扱い性等の観点から、平均粒径Ｄ５０が０．５～３．０μｍであることが好ましく、より好ましくは０．７～２．８μｍ、さらに好ましくは０．９～２．５μｍである。

[0043] 前記湿式粉砕により得られた混合スラリーに、ナトリウム化合物を添加混合して被焼成物原料とする。すなわち、被焼成物原料は、混合酸化希土、フッ化希土及びナトリウム化合物を含むものである。また、上述したように、混合炭酸希土を含んでいてもよい。

添加するナトリウム化合物としては、具体的には、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、各種リン酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、また、シュウ酸ナトリウム等の有機酸ナトリウム、ポリアクリル酸等の有機高分子のナトリウム塩等が挙げられる。これらの中でも、炭酸水素ナトリウムが好ましい。これらのナトリウム塩は、単独で用いても、２種以上併用してもよい。

ナトリウム化合物の添加量は、得られるセリウム系研磨材中のナトリウム原子の含有量が、上述した範囲を満たすように適宜調整される。

[0044] （工程（３））

工程（２）で得られた被焼成物原料を乾燥した後、焼成し、解砕し、分級することにより、セリウム系研磨材が得られる。

乾燥、焼成、解砕及び分級は、従来のセリウム系研磨材の製造において適用される方法と同様に行うことができる。

[0045] また、焼成により被焼成物原料を十分に反応させる観点から、焼成温度は、６００～１２００℃であることが好ましく、より好ましくは６５０～１１５０℃、さらに好ましくは７００～１１００℃である。焼成時間は、０．５～４８時間であることが好ましく、より好ましくは１～３６時間、さらに好ましくは１．５～２４時間である。焼成雰囲気は、大気中であることが好ましい。

実施例

[0046] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

[0047] （実施例１）

ＴＲＥＯが４７質量％、中重希土を酸化物換算で２質量％、ネオジムを酸化物換算で８質量％含有する原料鉱石（希土精鉱）を、硫酸培焼及び溶媒抽出法により処理し、非希土類成分である不純物質を１質量％以下、中重希土を酸化物換算で１質量％以下に低減して、希土類元素の含有量を調整し、混合軽希土化合物とした。この混合軽希土化合物は、ＴＲＥＯに対して、セリウムを酸化物（CeO_2）換算量で６４．６質量％、ランタンを酸化物（La_2O_3）換算量で３４．６質量％、ネオジムを酸化物（Nd_2O_3）換算量で０．７質量％含有していた。

この混合軽希土化合物を、重炭酸アンモニウムで処理し、混合炭酸希土を得た。なお、混合炭酸希土は、ＴＲＥＯが４９質量％であった。

この混合炭酸希土２ｋｇを、電気炉を用いて８００℃で２時間熱処理し、混合酸化希土とした。なお、混合酸化希土は、ＴＲＥＯが９３質量％であった。

また、前記混合軽希土化合物の一部にフッ酸を加えて４００℃で２時間熱処理し、フッ化希土を得た。このフッ化希土は、ＴＲＥＯが８５質量％であり、該ＴＲＥＯに対して、セリウムを酸化物換算量で６４．６質量％、ランタンを酸化物換算量で３４．６質量％、ネオジムを酸化物換算量で０．７質量％含有し、フッ素原子を２７質量％含有していた。

このフッ化希土１００ｇと、前記混合酸化希土９００ｇとを混合し、水６００ｇを加えて、湿式ボールミル（粉砕媒体：直径５ｍｍジルコニア製ボール）で粉砕し、平均粒径Ｄ５０が１．７μｍの粒子を含むスラリーを得た。

このスラリーに、ナトリウム化合物として炭酸水素ナトリウム５ｇを添加混合して被焼成物原料を調製した。

表１に、被焼成物原料に用いた混合酸化希土及びフッ化希土におけるＴＲ

ＴＲＥＯ、希土類元素及びフッ素原子の含有量を示す。

そして、この被焼成物原料を熱風乾燥器にて１００℃で乾燥した後、電気炉を用いて１１００℃で２時間焼成した。得られた焼成体を放冷後、解砕、分級して、セリウム系研磨材を作製した。

[0048] （実施例２～１６及び比較例１～６）

下記表１に示すような、ＴＲＥＯ、希土類元素含有量及びフッ素原子含有量である混合酸化希土及びフッ化希土を用いて、ナトリウム化合物の種類及び添加（配合）量、並びに調製した被焼成物原料の焼成温度を下記表２に示す条件とし、それ以外は実施例１と同様にして、セリウム系研磨材を作製した。

ただし、スラリー中の粉砕した粉体の平均粒径Ｄ５０を、実施例１３は１．０μｍ、実施例１４は２．０μｍとした。

[0049]

[表1]

表1

			含有量（質量%）					
			TREO	[CeO_2]/TREO	[La_2O_3]/TREO	[Nd_2O_3]/TREO	[Pr_6O_{11}]/TREO	F
実施例	1	混合酸化希土	93	64.6	34.6	0.7	0.1	-
		フッ化希土	85	64.6	34.6	0.7	0.1	27
	2	混合酸化希土	93	64.6	34.6	0.7	0.1	-
		フッ化希土	85	64.6	34.6	0.7	0.1	27
	3	混合酸化希土	93	64.6	34.6	0.7	0.1	-
		フッ化希土	85	64.6	34.6	0.7	0.1	27
	4	混合酸化希土	93	64.6	34.6	0.7	0.1	-
		フッ化希土	85	64.6	34.6	0.7	0.1	27
	5	混合酸化希土	93	64.7	34.7	0.5	0.1	-
		フッ化希土	85	64.7	34.7	0.5	0.1	27
	6	混合酸化希土	93	64.5	34.5	1.0	0.1	-
		フッ化希土	85	64.5	34.5	1.0	0.1	27
	7	混合酸化希土	93	70.0	29.2	0.7	0.1	-
		フッ化希土	85	70.0	29.2	0.7	0.1	27
	8	混合酸化希土	93	80.0	19.2	0.7	0.1	-
		フッ化希土	85	80.0	19.2	0.7	0.1	27
	9	混合酸化希土	93	90.0	9.2	0.7	0.1	-
		フッ化希土	85	90.0	9.2	0.7	0.1	27
	10	混合酸化希土	93	64.6	34.6	0.7	0.1	-
		フッ化希土	85	64.6	34.6	0.7	0.1	27
	11	混合酸化希土	93	64.6	34.6	0.7	0.1	-
		フッ化希土	85	64.6	34.6	0.7	0.1	27
	12	混合酸化希土	93	64.6	34.6	0.7	0.1	-
		フッ化希土	85	64.6	34.6	0.7	0.1	27
	13	混合酸化希土	93	64.6	34.6	0.7	0.1	-
		フッ化希土	85	64.6	34.6	0.7	0.1	27
	14	混合酸化希土	93	64.6	34.6	0.7	0.1	-
		フッ化希土	85	64.6	34.6	0.7	0.1	27
	15	混合酸化希土	93	64.6	34.6	0.7	0.1	-
		フッ化希土	85	64.6	34.6	0.7	0.1	27
	16	混合酸化希土	93	64.6	34.6	0.7	0.1	-
		フッ化希土	85	64.6	34.6	0.7	0.1	27
比較例	1	混合酸化希土	93	64.6	34.6	0.7	0.1	-
		フッ化希土	85	64.6	34.6	0.7	0.1	27
	2	混合酸化希土	93	64.6	34.6	0.7	0.1	-
		フッ化希土	85	64.6	34.6	0.7	0.1	27
	3	混合酸化希土	93	64.6	34.6	0.7	0.1	-
		フッ化希土	85	64.6	34.6	0.7	0.1	27
	4	混合酸化希土	93	64.9	34.9	0.1	0.1	-
		フッ化希土	85	64.9	34.9	0.1	0.1	27
	5	混合酸化希土	93	64.6	34.6	0.7	0.1	-
		フッ化希土	85	64.6	34.6	0.7	0.1	27
	6	混合酸化希土	93	64.6	34.6	0.7	0.1	-
		フッ化希土	85	64.6	34.6	0.7	0.1	27

[0050] ［研磨材の含有成分］

上記実施例及び比較例で得られた各セリウム系研磨材について、ＴＲＥＯ、ＴＲＥＯに対する各希土類元素の酸化物換算量、フッ素原子含有量、及びＴＲＥＯに対するナトリウム原子含有量を下記表２にまとめて示す。これらの測定方法は以下のとおりである。

ＴＲＥＯは、研磨材を酸溶解し、溶液にアンモニア水を添加して沈殿物を生じさせ、この沈殿物をろ過、洗浄してアルカリ金属を除去した後、再び酸溶解し、溶液にシュウ酸を添加して沈殿物を生じさせ、この沈殿物を焼成して重量法にて測定した。

ＴＲＥＯに対する各希土類元素の酸化物換算量は、研磨材を酸溶解し、ＩＣＰ発光分光分析（ＩＣＰ－ＡＥＳ）法により測定した。

フッ素原子含有量は、研磨材をアルカリ溶融して温水抽出して、フッ化物イオン電極法により測定した。

ナトリウム原子含有量は、研磨材を酸溶解した後、原子吸光法にて測定した。

[0051] ［研磨材の物性測定］

上記実施例及び比較例で得られた各セリウム系研磨材について、平均粒径Ｄ５０、Ｘ線回折測定（ＣｕＫα線）における立方晶複合酸化希土のメインピークの強度に対する酸フッ化希土のメインピークの強度の比（ピーク強度比）、及び比表面積を下記表２にまとめて示す。これらの測定方法は以下のとおりである。

平均粒径Ｄ５０は、粒度分布測定装置（コールターマルチサイザー；ベックマン・コールター株式会社製）にて、３０μｍアパチャーチューブで測定し、体積分布５０％累積値における粒子径に相当する。

Ｘ線回折測定におけるピーク強度比は、Ｘ線回折測定装置（株式会社理学製）にて、Ｘ線管球（Ｃｕ陽極）、Ｎｉ箔フィルターを用いて、ＣｕＫα線、Ｘ線発生電圧４０ｋＶ、電流３０ｍＡ、スキャンスピード４．０°／分、測定ステップ０．０２°／分、発散スリット及び散乱スリット１°、受光ス

リットＯ．３ｍｍの条件にてＸ線回折測定を行い、２８．２°以上に位置する立方晶複合酸化希土のメインピークの強度の最大値と、２６．７°前後に位置する酸フッ化希土のメインピーク（２θ）の強度の最大値との比を求めた。図１に、代表例として、実施例２のセリウム系研磨材のＸ線回折スペクトルを示す。

比表面積は、ＪＩＳ　Ｒ　１６２６－１９９６（ファインセラミックス粉体の気体吸着ＢＥＴ法による比表面積の測定方法）の「６．２　流動法　（３．５）一点法」に準拠して測定した。吸着質気体には窒素を用いた。

[0052] ［研磨試験］

上記実施例及び比較例で得られた各セリウム系研磨材を用いて、濃度１０質量％で水に分散させた研磨材スラリーを調製した。この研磨剤スラリーを用いて、ＴＦＴ液晶ディスプレイ用無アルカリガラス基板の研磨試験を以下の条件で行った。

研磨機　　：片面研磨機
加工物　　：５ｃｍ角無アルカリガラス、面積２５ｃｍ^2
加工枚数　：１枚／バッチ×３バッチ
研磨パッド：発泡ポリウレタンパッド
下定盤回転数：２６０ｒｐｍ
加工圧力　：８０ｇ／ｃｍ^2
研磨時間　：２０分

[0053] 上記の研磨試験における研磨速度、研磨面におけるスクラッチ、及び付着物の有無の評価結果を、表２にまとめて示す。これらの評価方法は以下のとおりである。

研磨速度は、ガラス基板１枚当たり４点で研磨前の厚さをマイクロメーターで４点測定し、これらの平均値と研磨前後の重量変化から求めた。

スクラッチは、微分干渉顕微鏡にて倍率５０倍でガラス表面を観察し、研磨面１面当たりのスクラッチの本数を計測した。

付着物は、ハロゲン光１０万ルクスの光源の下で観察し、有無を確認した

。表２の評価結果においては、研磨面１面当たりの研磨材粒子の付着数が、０個の場合を◎、１個の場合を○、２～９個の場合を△、１０個以上の場合を×として示す。

[0054]

[表2]

表2

		配合量（g）				焼成温度（℃）	含有量（質量%）						D50（μm）	ピーク強度比	比表面積（m^2/g）	研磨速度（μm/min）	スクラッチ（本）	付着物
		混合酸化希土	フッ化希土	ナトリウム化合物			TREO	$[CeO_2]$/TREO	$[La_2O_3]$/TREO	$[Nd_2O_3]$/TREO	$[Pr_6O_{11}]$/TREO	F	Na/TREO					
実施例	1	900	100	炭酸水素ナトリウム	5	1100	97.5	64.6	34.6	0.7	0.1	2.4	0.15	1.3	0.16	3.4	0.43	10	○
	2	835	165	炭酸水素ナトリウム	5	1040	95.9	64.6	34.6	0.7	0.1	3.9	0.15	1.3	0.27	3.4	0.45	11	◎
	3	835	165	炭酸水素ナトリウム	2	1090	96.0	64.6	34.6	0.7	0.1	3.9	0.06	1.3	0.20	3.4	0.45	17	○
	4	835	165	炭酸水素ナトリウム	10	990	95.8	64.6	34.6	0.7	0.1	3.9	0.30	1.3	0.32	3.4	0.45	15	◎
	5	835	165	炭酸水素ナトリウム	5	1040	95.9	64.7	34.7	0.5	0.1	3.9	0.15	1.3	0.26	3.4	0.45	19	◎
	6	835	165	炭酸水素ナトリウム	5	1040	95.9	64.5	34.5	1.0	0.1	3.9	0.15	1.3	0.28	3.4	0.45	17	◎
	7	835	165	炭酸水素ナトリウム	5	1000	95.9	70.0	29.2	0.7	0.1	3.9	0.15	1.3	0.22	3.4	0.45	18	◎
	8	880	120	炭酸水素ナトリウム	5	970	95.9	80.0	19.2	0.7	0.1	2.9	0.15	1.3	0.17	3.4	0.45	22	◎
	9	900	100	炭酸水素ナトリウム	5	940	95.9	90.0	9.2	0.7	0.1	2.4	0.15	1.3	0.14	3.4	0.45	24	◎
	10	950	50	炭酸水素ナトリウム	0.2	1020	98.8	90.0	9.2	0.7	0.1	0.9	0.01	1.3	0.07	3.4	0.45	19	◎
	11	950	50	炭酸水素ナトリウム	5	1000	98.6	90.0	9.2	0.7	0.1	0.9	0.15	1.3	0.11	3.4	0.45	20	◎
	12	835	165	炭酸水素ナトリウム	5	1040	95.9	64.6	34.6	0.7	0.1	3.9	0.15	0.9	0.26	8.0	0.44	13	◎
	13	835	165	炭酸水素ナトリウム	5	1040	95.9	64.6	34.6	0.7	0.1	3.9	0.15	1.6	0.28	3.0	0.44	25	◎
	14	835	165	炭酸水素ナトリウム	5	1090	95.9	64.6	34.6	0.7	0.1	3.9	0.15	1.6	0.27	2.7	0.46	31	◎
	15	835	165	炭酸ナトリウム	3.2	1040	95.9	64.6	34.6	0.7	0.1	3.9	0.15	1.3	0.28	3.4	0.45	12	◎
	16	835	165	酢酸ナトリウム	5	1040	95.9	64.6	34.6	0.7	0.1	3.9	0.15	1.3	0.27	3.4	0.45	14	◎
比較例	1	800	200	炭酸水素ナトリウム	5	960	95.1	64.6	34.6	0.7	0.1	4.7	0.15	1.3	0.35	3.4	0.45	87	◎
	2	762	238	炭酸水素ナトリウム	5	880	94.3	64.6	34.6	0.7	0.1	5.6	0.15	1.3	0.40	3.4	0.45	98	◎
	3	835	165	炭酸水素ナトリウム	—	1130	96.1	64.6	34.6	0.7	0.1	3.9	0	1.3	0.16	3.4	0.39	53	×
	4	835	165	炭酸水素ナトリウム	5	1040	95.9	64.9	34.9	0.1	0.1	3.9	0.15	1.3	0.30	3.4	0.45	59	◎
	5	835	165	炭酸水素ナトリウム	20	990	95.5	64.6	34.6	0.7	0.1	3.9	0.60	1.3	0.36	3.4	0.45	90	◎
	6	983	17	炭酸水素ナトリウム	5	1160	99.4	64.6	34.6	0.7	0.1	0.4	0.15	1.3	0	3.4	0.30	43	×

[0055] 表２から分かるように、実施例１～１６は、研磨速度が高く、しかも、研磨面におけるスクラッチの発生が抑制され、かつ、研磨材粒子がほとんど付着しない、高品質な研磨面が得られることが認められた。

これに対して、フッ素原子含有量が多い場合（比較例１，２）、ネオジムの含有量が少ない場合（比較例４）、ナトリウム原子含有量が多い場合（比較例５）は、研磨速度は高いものの、スクラッチの発生が多かった。

また、ナトリウム原子を含まない場合（比較例３）、フッ素原子含有量が少ない場合（比較例６）は、研磨速度は低く、研磨面への研磨材粒子の付着も観察され、研磨面の品質も劣っていた。また、この場合、焼成温度を、１１００℃を超える温度にまで高くしなければ、実施例２と同等の比表面積を有する研磨材が得られなかった。

請求の範囲

[請求項1] 立方晶複合酸化希土及び複合酸フッ化希土を含み、

全希土類元素を酸化物換算で９５．０～９９．５質量％含有し、

前記全希土類元素の酸化物換算量に対して、セリウムを酸化物換算量で５４．５～９５．０質量％、ランタンを酸化物換算量で４．５～４５．０質量％、ネオジムを酸化物換算量で０．５～２．０質量％含有し、

フッ素原子を０．５～４．０質量％含有し、

前記全希土類元素の酸化物換算量に対して、ナトリウム原子を０．００１～０．５０質量％含有する、セリウム系研磨材。

[請求項2] ＣｕＫα線を用いたＸ線回折測定における、前記立方晶複合酸化希土のメインピークの強度に対する酸フッ化希土のメインピークの強度の比が０．０１～０．５０である、請求項１に記載のセリウム系研磨材。

[請求項3] 請求項１又は２に記載のセリウム系研磨材を製造する方法であって、

セリウム、ランタン及びネオジムを含有する混合軽希土化合物を、５００～１１００℃で焼成して混合酸化希土とし、前記混合酸化希土にセリウム、ランタン及びネオジムを含有するフッ化希土を添加して、粉砕及び焼成する工程を含み、前記焼成よりも前にナトリウム化合物を添加する、セリウム系研磨材の製造方法。

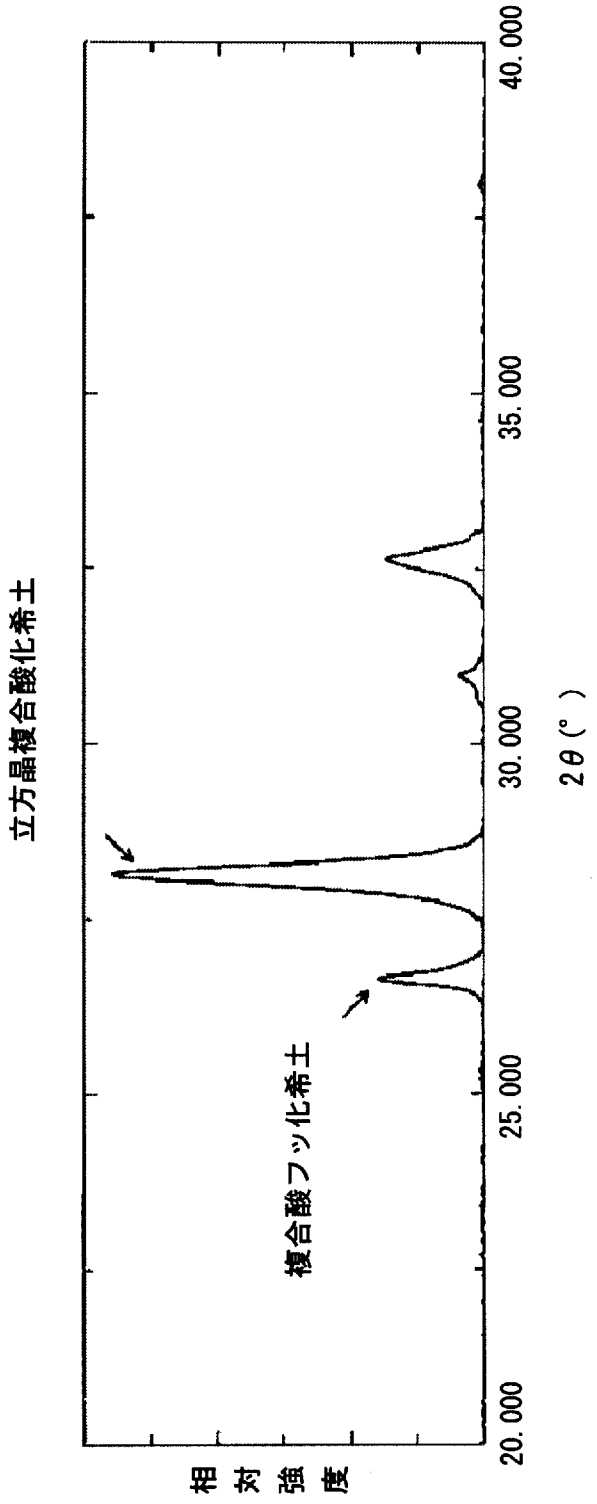
[請求項4] 前記フッ化希土が、前記混合軽希土化合物にフッ化物を添加して４００℃以下で熱処理して得られたものである、請求項３に記載のセリウム系研磨材の製造方法。

[請求項5] 前記混合酸化希土と、添加する前記フッ化希土との混合質量比が、９９：１～６５：３５である、請求項３又は４に記載のセリウム系研磨材の製造方法。

[請求項6] 前記ナトリウム化合物が、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、

酢酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、シュウ酸ナトリウム及びポリアクリル酸ナトリウムからなる群のうちから選ばれる少なくとも１種のナトリウム塩である、請求項３～５のいずれか１項に記載のセリウム系研磨材の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/073486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09K3/14(2006.01)i, *B24B37/00*(2012.01)i, *C01F17/00*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K3/14, B24B37/00, C01F17/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2006-097014 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 13 April 2006 (13.04.2006), claims 1, 7; "Effects of the Invention"; example 4; paragraphs [0071] to [0074], [0083] & WO 2006/025614 A1 claims 1, 7; page 7, line 33 to page 8, line 14; example 4; page 17, line 25 to page 19, line 13; page 21, lines 12 to 21	1-6 1-6
X Y	JP 2006-124566 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 18 May 2006 (18.05.2006), claims 1, 4; "Effects of the Invention"; example 20; comparative example 7; tables 2, 4 (Family: none)	1-2 1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 September 2016 (07.09.16)	20 September 2016 (20.09.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/073486

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2004/092297 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 28 October 2004 (28.10.2004), claims; page 5, line 11 to page 6, line 2; page 7, lines 3 to 6 & CN 1701108 A	1-6
A	JP 2002-224949 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 13 August 2002 (13.08.2002), claims & WO 2002/044300 A2 claims	1-6
A	JP 2009-501812 A (Treibacher Industrie AG.), 22 January 2009 (22.01.2009), claims & WO 2007/009145 A1 claims	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０７３４８６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09K3/14(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)i, C01F17/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09K3/14, B24B37/00, C01F17/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2006-097014 A（昭和電工株式会社）2006.04.13, 請求項１，７、発明の効果、実施例４、［００７１］－［００７４］、［００８３］ & WO 2006/025614 A1 請求項１，７、７頁３３行－８頁１４行、実施例４、１７頁２５行－１９頁１３行、２１頁１２－２１行	1-6 1-6
X Y	JP 2006-124566 A（三井金属鉱業株式会社）2006.05.18, 請求項１，４、発明の効果、実施例２０、比較例７、表２，４ (ファミリーなし)	1-2 1-6

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０７．０９．２０１６	２０．０９．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｖ　４８６９
大島　彰公
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	WO 2004/092297 A1（三井金属鉱業株式会社）2004.10.28, 請求の範囲、５頁１１行－６頁２行、７頁３－６行 & CN 1701108 A	1-6
A	JP 2002-224949 A（昭和電工株式会社）2002.08.13, 特許請求の範囲 & WO 2002/044300 A2 請求の範囲	1-6
A	JP 2009-501812 A（トライバッハー　インダストリー　アーゲー） 2009.01.22, 特許請求の範囲 & WO 2007/009145 A1 請求の範囲	1-6